

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante
adsorción en lecho fijo**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Silvia Álvarez Torrellas

Directores

José Luis Sotelo Sancho
Juan García Rodríguez

Madrid, 2014

Silvia Álvarez Torrellas, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



**ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES
PRESENTES EN AGUAS MEDIANTE ADSORCIÓN EN
LECHO FIJO**

TESIS DOCTORAL

Silvia Álvarez Torrellas

Madrid, 2014



D. JOSÉ LUIS SOTELO SANCHO, catedrático y **D. JUAN GARCÍA RODRÍGUEZ**, Profesor Titular de Universidad, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo”, constituye la Tesis Doctoral que presenta la ingeniera **D^a. Silvia Álvarez Torrellas** para aspirar al grado de *Doctor en Ingeniería Química*, y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a seis de febrero de dos mil catorce.

Fdo. D. José Luis Sotelo Sancho

Fdo. D. Juan García Rodríguez

Esta Tesis Doctoral es la culminación de un trabajo de cuatro años, que no se hubiera podido llevar a cabo sin la inestimable ayuda de muchas personas, algunas de las cuales quiero mencionar aquí.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis Directores de Tesis, el Dr. D. José Luis Sotelo Sancho y el Dr. D. Juan García Rodríguez, por el seguimiento y aporte a este trabajo, que ha sido imprescindible para su consecución. Agradecer también la financiación económica que ha soportado esta investigación, en concreto, el Programa-Consolider-Ingenio 2010, del Ministerio de Economía y Competitividad y REMTAVARES, de la Comunidad de Madrid.

En este punto es inevitable nombrar a todos los integrantes de esta “casa”, el Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS): M^a Dolores Romero, M^a Ángeles Uguina, Araceli Rodríguez, José María Gómez, José Antonio Delgado, Eduardo Díez e Ismael Águeda que me acogieron y confiaron en mí desde el inicio. Quiero expresar un agradecimiento especial al Prof. Gabriel Ovejero, por darme la oportunidad de formar parte de este grupo de investigación.

También me gustaría hacer llegar un agradecimiento muy cariñoso al Prof. Rafael García Lovera, del Grupo de Catálisis y Adsorción de la Universidad de Concepción (Chile), y a todas mis compañeras de laboratorio por la magnífica ocasión que tuve de conocerles y aprender de ellos.

Quiero agradecer a todos mis compañeros doctorandos los momentos compartidos, a los que aún continúan trabajando con nosotros en el Departamento: Alicia, Álvaro y Javi, y a aquellos que ya iniciaron una nueva etapa: José, gracias por tu ayuda incondicional, Victoria, gracias por tu apoyo en los malos momentos, María, gracias por tus consejos, Ismael y Abel. Muchísimas gracias de corazón a todos.

Por supuesto, en este contexto, no debe faltar el agradecimiento a aquellas personas que con su trabajo colaboran en hacer que todo sea posible, a nuestro “staff” de laboratorio: César, Quique, Manolo, Jesús y Miguel Ángel. Muchas gracias por todo lo que habéis contribuido en este trabajo, que ha sido mucho.

Mi familia merece un lugar privilegiado en estos agradecimientos. Gracias a mi madre, por tu fortaleza, tu apoyo, tu sustento. Gracias.

Gracias a mi hermana y hermanos que, un día cuando tenía tres años, me enseñaron a leer. Supongo que ahí comenzó todo.

Gracias a mis amigos por su cariño y por hacerme sonreír.

Y finalmente a mi marido, que ha sido el motor de esta tesis. Gracias Juan, por confiar en mí desde el principio, y seguir haciéndolo estos años, sin rendirte nunca. Mi agradecimiento y amor hacia ti es infinito.

*“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado.
Un esfuerzo total es una victoria completa”.*

Mahatma Gandhi.

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Ecuación de Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Método de Barrett-Joyner-Halenda
Bi	Número de Biot
C	Constante de la ecuación de BET
CA	Carbón activado
CFN	Cafeína
COT	Carbono Orgánico Total
CUDU	Carbón sintetizado a partir de hueso de melocotón
CUDU-He	Carbón tratado con helio a temperatura
CUDU-HNO₃	Carbón tratado con ácido nítrico
C₀	Concentración inicial de contaminante en disolución
C_p	Máxima concentración a la salida del lecho
C_e	Concentración de contaminante en equilibrio con la disolución
ΔG^0	Variación de la energía libre de Gibbs
ΔH^0	Variación de la entalpía de adsorción
ΔS^0	Variación de la entropía del sistema
D	Difusividad del adsorbato
D_A	Coefficiente de dispersión axial

D_L	Difusividad en fase líquida
D_p	Coefficiente de difusión en el poro
D_s	Coefficiente de difusión superficial
DCF	Diclofenaco
DFT	Método <i>Density Functional Theory</i>
DTP	Descomposición térmica programada
d_p	Diámetro de la partícula de adsorbente
□	Porosidad del lecho
□_p	Porosidad del adsorbente
E	Eficiencia de elución / desorción
E_a	Energía de activación
E_i	Potencial inicial en la valoración potenciométrica
F-400	Carbón activado granular Calgon F-400
FC	Factor de concentración del proceso de adsorción
FLU	Fracción de lecho utilizado
FM100	Tela de carbón Zorflex FM100
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
GAB	Ecuación de Guggenheim-Anderson-de Boer
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Presión
K_La	Coefficiente global de transferencia de materia
k_f	Coefficiente de transferencia de materia externa
Log K_{ow}	Coefficiente de partición octanol-agua

MPSD	Parámetro de desviación estándar porcentual de Marquardt
m	Masa / Dosis de adsorbente
m_{ads}	Masa de contaminante adsorbida
m_d	Masa de contaminante desorbida
N	Número de puntos experimentales
NFC	Nanofibras de carbono
NTC	Nanotubos de carbono
PSDM	Modelo de difusión en el poro y difusión superficial
Pe	Número de Peclet
pH_{PIE} / P.I.E.	Punto isoeléctrico
pH_{PCC} / P.C.C.	Punto de carga cero
pK_a	Constante de disociación de la molécula
Q	Caudal volumétrico
q	Capacidad de adsorción
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
q_r	Capacidad de adsorción a tiempo de rotura
q_s	Capacidad de adsorción a tiempo de saturación
ρ_a	Densidad aparente del adsorbente
R	Constante universal de los gases
R²	Coefficiente de regresión lineal
Re	Número de Reynolds
S_{BET}	Superficie específica

S_{ext}	Superficie externa
Sc	Número de Schmidt
SDT	Sólidos disueltos totales
SE	Parámetro de estimación del error por el método estándar
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SRS	Modelo de Sheindorf-Rebhun-Sheintuch
τ_p	Tortuosidad del adsorbente
T	Temperatura
t	Tiempo de operación
t_p	Tiempo al que se produce la máxima concentración de salida en el lecho
t_r	Tiempo de rotura
t_s	Tiempo de saturación
V	Volumen de disolución
V₀	Volumen de microporos
V_L	Velocidad lineal de flujo
V_m	Volumen de mesoporos
V_{poro}	Volumen total de poros
Y	Porcentaje de contaminante eliminado en el lecho de adsorción
Z	Longitud del lecho
ZTM	Longitud de la zona de transferencia de materia

INDICE

1. Resumen..	1
2. Introducción	11
1. Problemática de la contaminación de las aguas.	13
2. Legislación ambiental en materia de aguas.	14
3. Contaminantes emergentes.	15
3.1. Plaguicidas.	18
3.2. Compuestos farmacéuticos.	20
3.2.1. Fuentes de entrada al ambiente y su eliminación	23
3.2.2. Posibles efectos tóxicos.	24
3.3. Parafinas cloradas.	26
3.4. Compuestos perfluorados.	26
3.5. Drogas.	27
3.6. Hormonas esteroideas.	27
3.7. Compuestos “estilo de vida”.	28
3.8. Surfactantes y productos para el cuidado personal.	28
3.9. Retardantes de llama/fuego.	29
4. Alternativas de tratamiento de eliminación de contaminantes emergentes.	30
4.1. Tratamientos físico-químicos.	30
4.2. Procesos con membranas.	30
4.3. Procesos de oxidación y ozonización.	31
4.4. Tratamientos biológicos.	32
4.5. Procesos de adsorción.	32
5. Adsorción.	33
5.1. Equilibrio de adsorción.	34
5.2. Cinética de adsorción.	40
5.3. Factores que influyen en el proceso de adsorción.	42
5.4. Materiales adsorbentes.	42
5.4.1. Materiales arcillosos.	42
5.4.2. Materiales carbonosos.	44
5.5. Adsorción en lecho fijo. Curvas de rotura.	50

5.6. Regeneración de adsorbentes saturados.	52
6. Bibliografía.	54
3. Materiales y métodos	71
1. Procedimiento experimental.	73
1.1. Síntesis y modificación de materiales adsorbentes.....	73
1.1.1. Síntesis de carbón activado a partir de hueso de melocotón	73
1.1.2. Modificación de las propiedades superficiales del carbón.....	74
1.2. Caracterización textural y química de materiales adsorbentes.	75
1.2.1. Fisisorción de N ₂ a 77 K.....	75
1.2.2. Microscopía SEM.....	76
1.2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	76
1.2.4. Descomposición térmica programada	77
1.2.5. Determinación del punto isoelectrico (pH _{PIE})	77
1.2.6. Determinación del punto de carga cero (pH _{PCC})	78
1.2.7. Determinación de la acidez total	79
1.3. Experimentos de adsorción en discontinuo.	79
1.4. Experimentos de adsorción en continuo.	80
1.5. Análisis de muestras.	81
1.5.1. Cromatografía Líquida de Alta Eficacia	82
1.5.2. Determinación del Carbono Orgánico Total (COT).....	83
2. Productos empleados.	83
2.1. Gases.....	83
2.2. Líquidos.....	83
2.3. Sólidos.....	84
2.3.1. Reactivos	84
2.3.2. Adsorbentes	84
2.3.3. Contaminantes (adsorbibles)	84
3. Bibliografía.....	86
4. Caracterización de materiales	89
1. Materiales carbonosos comerciales.	91
1.1. Caracterización textural.....	91
1.2. Caracterización morfológica.....	94
1.3. Caracterización de la química superficial.....	95

2. Materiales carbonosos sintetizados.	97
2.1. Caracterización textural.	98
2.2. Caracterización morfológica.	101
2.3. Caracterización de la química superficial.	102
3. Materiales arcillosos: Sepiolita.	109
3.1. Caracterización textural.	109
3.2. Caracterización morfológica.	110
3.3. Caracterización de la química superficial.	111
4. Conclusiones.	112
5. Bibliografía.	113
5. Cafeína.	117
1. Introducción.	119
2. Adsorción de cafeína.	121
2.1. Carbón activado granular F-400.	121
2.1.1. Equilibrio de adsorción	121
2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo	127
2.2. Tela de carbón FM-100.	136
2.3. Nanofibras y nanotubos de carbono.	138
2.4. Materiales carbonosos sintetizados.	142
2.4.1. Equilibrio de adsorción	142
2.4.2. Adsorción en columnas de lecho fijo	147
2.5. Sepiolita.	149
2.5.1. Equilibrio de adsorción	150
2.5.2. Adsorción en columnas de lecho fijo	153
2.5.3. Estudio de la cinética de adsorción	160
2.5.4. Mecanismo de adsorción	161
3. Conclusiones.	165
4. Bibliografía.	167
6. Diclofenaco.	175
1. Introducción.	177
2. Adsorción de diclofenaco.	178
2.1. Carbón activado granular F-400.	179
2.1.1. Equilibrio de adsorción	179

2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo	183
2.2. Nanofibras y nanotubos de carbono.	186
2.3. Materiales carbonosos sintetizados.	188
2.3.1. Equilibrio de adsorción	188
2.3.2. Adsorción en columnas de lecho fijo	190
3. Conclusiones.....	192
4. Bibliografía.....	193
7. Atenolol.....	197
1. Introducción.....	199
2. Adsorción de atenolol.....	200
2.1. Carbón activado granular F-400.	200
2.1.1. Equilibrio de adsorción	200
2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo	207
2.2. Nanofibras y nanotubos de carbono.	217
3. Conclusiones.....	221
4. Bibliografía.....	222
8. Carbamazepina.....	227
1. Introducción.....	229
2. Adsorción de carbamazepina.....	231
2.1. Carbón activado granular F-400.	231
2.1.1. Equilibrio de adsorción	231
2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo	235
2.2. Materiales carbonosos sintetizados	241
2.2.1. Equilibrio de adsorción	241
2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo	243
3. Conclusiones.....	245
4. Bibliografía.....	246
9. Flumequina	253
1. Introducción.....	255
2. Adsorción de flumequina.....	256
2.1. Carbón activado granular F-400.	256
2.1.1. Equilibrio de adsorción	257
2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo	266

2.1.3. Estudios de desorción.....	269
3. Conclusiones.....	271
4. Bibliografía.....	272
10. Isoproturon	279
1. Introducción.....	281
2. Adsorción de isoproturon.	282
2.1. Carbón activado granular F-400.	282
2.1.1. Equilibrio de adsorción	282
2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo	284
2.2. Nanofibras y nanotubos de carbono	289
3. Conclusiones.....	290
4. Bibliografía.....	291
11. Adsorción competitiva.....	295
1. Introducción.....	297
2. Adsorción competitiva en disoluciones de agua ultrapura.	298
2.1. Adsorción bi-componente de cafeína y diclofenaco sobre carbón activado granular F-400	298
2.1.1. Equilibrio de adsorción	298
2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo	303
3. Adsorción competitiva en aguas reales.	311
3.1. Adsorción de cafeína en agua de red.	313
3.2. Adsorción de cafeína en agua residual de una industria farmacéutica	317
3.2.1. Adsorción de la materia orgánica natural.....	317
3.2.1. Adsorción de cafeína sobre carbón activado F-400 y sepiolita.....	320
4. Conclusiones.....	321
5. Bibliografía.....	322

1. Resumen

ABSTRACT

1. Introduction.

Recent studies have demonstrated that compounds as pharmaceuticals, endocrine disruptors and personal care products, enter and persist in the environment. In this sense, the identification and determination of these compounds play a very important role on the development of new wastewater treatment technologies in order to reduce the micropollutants concentration levels in wastewaters [1-2]. Therefore, the European Water Framework Directive (WFD) established environmental objectives to achieve a clear framework about water quality and to find new initiatives which lead to control the discharge of these compounds to water sources [3].

Adsorption processes are widely used in industry to remove organic and persistent contaminants. This technique has the advantage of removing the adsorbate instead of producing potentially more dangerous substances. Also, this process is relatively cheap in terms of initial cost, is flexible, simple and easy in operation [4-5]. In this sense, activated carbon is the most used adsorbent in the removal of organic micropollutants, due to its highly porous nature, high adsorption capacity and high affinity to hydrophobic organic contaminants. Related to this, batch systems remain the most studied process, although continuous operation are very close to those employed for treatment at industrial scale.

2. Motivation and content of work.

The present work involves the removal of six emerging contaminants: caffeine, diclofenac, atenolol, carbamazepine, flumequine and isoproturon from water by adsorption onto carbonaceous adsorbents and sepiolite, on batch mode and fixed-bed column operations. Therefore, bi-component adsorption studies of caffeine-diclofenac and the competition between caffeine and NOM in wastewaters were evaluated.

Emerging contaminants adsorption was studied onto F-400 granular activated carbon, carbon nanofibers and nanotubes, FM-100 carbon cloth, activated carbons prepared through chemical activation with phosphoric acid from peach stones and a commercial sepiolite.

In **caffeine** batch adsorption studies, for an initial concentration of 100.0 mg.L^{-1} , equilibrium time and adsorption isotherms for F-400 granular activated carbon, carbon nanofibers and nanotubes and synthesized activated carbons were determined. Higher adsorption capacity, 280 mg.g^{-1} , was obtained for F-400 activated carbon. Fixed-bed

column experiments were developed onto F-400 activated carbon, FM-100 carbon cloth and chemical activated carbons. Carbon cloth provided higher kinetic adsorption, though lower adsorption capacities. Therefore, **diclofenac** adsorption was studied by batch and fixed-bed operations onto F-400 activated carbon, carbon nanofibers and nanotubes -only in batch mode- and synthesized activated carbons. Both mode operations were better developed by F-400 activated carbon, leading to higher adsorption capacities, 443 mg.g^{-1} for batch adsorption and 163 mg.g^{-1} in column operation. In general, diclofenac adsorption showed high diffusion resistances involved in the dynamic process.

Batch and dynamic adsorption studies of **atenolol** onto F-400 activated carbon and carbon nanofibers and nanotubes -only batch operation- were developed. A higher adsorption capacity for F-400 activated carbon, 202 mg.g^{-1} for batch experiments, was obtained, leading to a bilayer type adsorption isotherm. For **carbamazepine**, batch adsorption studies onto F-400 activated carbon and activated carbons from peach stones, using initial concentrations of 10.0 mg.L^{-1} and 100.0 mg.L^{-1} , respectively, were developed. Higher adsorption capacity value for F-400 activated carbon, 498 mg.g^{-1} , was obtained. In the column experiments, the commercial activated carbon showed better performance.

The adsorption of the antibiotic **flumequine** was studied through batch and column studies onto F-400 granular activated carbon, leading to an equilibrium capacity of 543 mg.g^{-1} . Adsorption kinetics was evaluated applying pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich equation to the experimental data, obtaining the best fitting for the pseudo-second order model. Therefore, thermodynamic adsorption parameters were evaluated, suggesting that chemical interactions could be occurring. Desorption studies of flumequine from F-400 activated carbon were developed, reaching to a maximum elution efficiency of 40.5%. Experimental adsorption capacities were successfully fitted to Bangham and intra-particle diffusion models, proposing an adsorption mechanism with two resistances -boundary layer and intra-particle diffusion- controlling the adsorption kinetics.

In the case of **isoproturon**, batch and column adsorption experiments onto F-400 activated carbon and carbon nanofibers and nanotubes -only batch mode- were conducted. Higher adsorption capacity, 316 mg.g^{-1} , was obtained for F-400 activated carbon, due to its higher micropore volume.

In the **caffeine-diclofenac** adsorption studies onto F-400 activated carbon, lower adsorption capacities,-compared to the single adsorption system- 191 and 234 mg.g^{-1} , for caffeine and diclofenac, were obtained. Sheindorf-Rebhun-Sheintuch and the extended Freundlich multi-component isotherm models were used to describe the simultaneous adsorption of caffeine and diclofenac, being the adsorption data best fitted

to the extended Freundlich model. Pore and Surface Diffusion Model successfully predicted the breakthrough curves for caffeine-diclofenac solutions. Bi number values, ranged from 1 to 100, indicated that the surface diffusion inside the micropores represents the rate-controlling step in the adsorption process.

In both adsorption studies of **caffeine in natural waters**: tap water and wastewater from pharmaceutical industry, an overshooting in the natural organic matter profile was evidenced. This is attributed to the tendency of the strongly adsorbed component to take the active sites instead of the weakly adsorbed component, displacing NOM, in this case. This results in that effluent NOM concentration is higher than inlet concentration [6].

3. Conclusions.

F-400 granular activated carbon has been shown as a useful adsorbent to remove six emerging contaminants, belonging to different categories, from water, leading to higher adsorption capacities due to the micropore morphology and amphoteric character of the adsorbent. Therefore, this material leads to higher equilibrium times –compared to mesoporous adsorbents-. So, the adsorption capacity greatly depends on the initial adsorbate concentration; higher inlet adsorbate concentrations provide higher driving force for the transfer process to overcome the mass transfer resistance [7].

Therefore, it could be demonstrated through the column experiments, that the operational conditions: initial adsorbate concentration, volumetric flow rate and mass of adsorbent influence on the breakthrough and saturation times, breakthrough curves' shape and mass transfer resistance. Therefore, the adsorption parameters: breakthrough and saturation capacities, mass transfer zone length, fractional bed utilization and percentage adsorbate removal are highly influenced by the operation conditions.

4. References.

[1] S. Terzić, I. Senta, M. Ahel, M. Gros, M. Petrovic, D. Barceló, J. Müller, T. Knepper, I. Martí, F. Ventura, P. Jovancic, D. Jabucar, "Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region", *Sci. Total Environ.* 399 (2008) 66-77.

[2] K.K. Barnes, D.W. Kolpin, E.T. Furlong, S.D. Zaugg, L.B. Meyer-Barber, "A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States-I) Groundwater", *Sci. Total Environ.* 402 (2008) 192-200.

[3] R. Loos, B.M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, G. Bidoglio, "EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters", *Environ. Pollut.* 157 (2009) 561-568.

[4] E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, "Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewaters: Mechanisms, isotherms and kinetics", *Water Res.* 43 (2009) 2419-2430.

[5] J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M. Sánchez-Polo, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo, "Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon", *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 298-305.

[6] A.H. Sulaymon, K.W. Ahmed, "Competitive adsorption of furfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column", *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 392-397.

[7] S.S. Baral, N. Das, T.S. Ramulu, S.K. Sahoo, S.N. Das, G. Roy Chaudhury, "Removal of Cr (VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column", *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1427-1435.

RESUMEN

El presente trabajo se enmarca dentro de la línea de investigación que se viene desarrollando en el grupo de investigación de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, enfocada en el tratamiento de aguas residuales de carácter urbano e industrial. En concreto, en el desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha participado en diversos proyectos, como el Programa Consolider- Ingenio 2010, dentro del que se encuadra el Proyecto “Tratamiento y reutilización de aguas residuales para un desarrollo sostenible - TRAGUA” del Ministerio de Economía y Competitividad, así como la “Red madrileña de tratamientos avanzados de aguas residuales con contaminantes no biodegradables- REMTAVARES” de la Comunidad de Madrid.

En este contexto, se ha estudiado la adsorción de seis contaminantes emergentes: un estimulante, cafeína, cuatro fármacos, atenolol, diclofenaco, carbamazepina y flumequina y un pesticida, isoproturon, sobre diferentes adsorbentes, fundamentalmente, materiales carbonosos -comerciales y sintetizados- y arcillosos -sepiolita-. Asimismo, se ha evaluado la adsorción competitiva del sistema cafeína-diclofenaco en uno de los carbones activados comerciales, así como la adsorción de cafeína presente en matrices acuosas reales, en concreto, agua de red y agua residual de origen farmacéutico.

En los experimentos de adsorción de **cafeína** en discontinuo, para una concentración inicial de $100,0 \text{ mg.L}^{-1}$, se determinaron el tiempo de equilibrio y las isothermas de adsorción para el carbón activado granular F-400, nanofibras y nanotubos de carbón y materiales carbonosos sintetizados a partir de hueso de melocotón. La mayor capacidad de adsorción, 280 mg.g^{-1} , se obtuvo para el carbón activado F-400. Los experimentos en dinámico se llevaron a cabo empleando carbón activado F-400, tela de carbón comercial FM-100 y los carbones sintetizados. La tela de carbón, debido a su conformación textural, presentó una cinética más rápida, aunque menores capacidades de adsorción. La adsorción de **diclofenaco** se estudió sobre carbón activado F-400, carbones sintetizados y nanotubos y nanofibras de carbono tanto en discontinuo como continuo, excepto en el último caso, en que únicamente se trabajó en *batch*. Tanto en modo discontinuo como dinámico, el carbón F-400 presentó las capacidades de adsorción más elevadas: 443 mg.g^{-1} en *batch* y 163 mg.g^{-1} en adsorción en columna. En general, los procesos de adsorción de diclofenaco se caracterizaron por presentar elevadas resistencias difusionales, debidas a efectos de impedimento estérico.

Los estudios de adsorción en batch y dinámico de **atenolol** se llevaron a cabo sobre carbón F-400 y nanofibras y nanotubos de carbón -únicamente en discontinuo en este último caso-. La isoterma de adsorción del sistema atenolol-carbón activado F-400 presenta forma sigmoidea, con dos monocapas de saturación y una capacidad máxima de adsorción de 202 mg.g^{-1} . En el caso de la adsorción de **carbamazepina**, fue estudiada sobre carbón activado F-400 y sobre los materiales carbonosos sintetizados, tanto en discontinuo como en modo dinámico. La isoterma de carbamazepina-carbón F-400 presenta una capacidad máxima de adsorción de 498 mg.g^{-1} . En los experimentos en columna, el carbón activado F-400 también ofreció mejores capacidades de adsorción y menores longitudes de la zona de transferencia de materia.

Se realizaron experimentos de adsorción de **flumequina** sobre carbón activado F-400 tanto en modo discontinuo como en columnas de lecho fijo, obteniéndose una capacidad máxima de adsorción en el equilibrio de 543 mg.g^{-1} . Asimismo, se evaluó la cinética del proceso a través de los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich, encontrando que el modelo de pseudo-segundo orden fue el que mejor reprodujo los datos experimentales. Los parámetros termodinámicos calculados sugirieron que se están produciendo interacciones de carácter químico en el proceso. Se llevaron a cabo, también, experimentos de desorción, llegando a alcanzar una eficiencia de elución máxima del 40,5%. Además, los datos experimentales fueron reproducidos por los modelos de difusión intra-partícula y Bangham, indicando que tanto la resistencia a la difusión en la película líquida como en el interior del poro controlan la velocidad del proceso de adsorción.

En el caso de la adsorción de **isoproturon**, se llevaron a cabo experimentos en discontinuo -carbón activado F-400 y nanofibras y nanotubos de carbón- y en columna -únicamente carbón F-400-. La mayor capacidad de adsorción, 316 mg.g^{-1} , se obtuvo para el carbón granular F-400, debido a que presenta mayor volumen de microporos.

Los estudios de **adsorción competitiva** de cafeína-diclofenaco en agua ultrapura sobre carbón activado F-400 revelaron un descenso en las capacidades de adsorción de los contaminantes, -comparadas con el sistema individual- 191 y 234 mg.g^{-1} para cafeína y diclofenaco, respectivamente. Para reproducir los datos experimentales se aplicaron los modelos de Sheindorf-Rebhun-Sheintuch y de Freundlich extendido, encontrándose una mejor correlación para este último. Los valores del número de Bi – entre 1 y 100- calculados en la aplicación del modelo PSDM a las curvas de rotura experimentales, indicaron que la resistencia a la difusión superficial en el poro representa el principal mecanismo de control cinético del proceso.

Los estudios de adsorción de **cafeína** sobre carbón activado F-400 en **matrices reales**: agua de red y agua de origen farmacéutico revelaron la existencia de una sobresaturación de la concentración de materia orgánica natural -overshooting-

originada por la tendencia del componente más fuertemente adsorbido a desplazar de los sitios activos al compuesto adsorbido de forma más débil.

Se puede concluir, de forma general, que el carbón activado granular F-400 se muestra como un adsorbente adecuado en la eliminación de los seis contaminantes emergentes estudiados, proporcionando elevadas capacidades de adsorción, debido a la naturaleza microporosa y al carácter anfótero del material. Asimismo, hay que señalar que este adsorbente presenta mayores tiempos de equilibrio -comparado con los sistemas mesoporosos-. La capacidad de adsorción obtenida depende, entre otros factores, de la concentración inicial de soluto; mayores valores de concentración inicial proporcionan una mayor fuerza impulsora que permite superar la resistencia a la transferencia de materia en el proceso de adsorción.

Asimismo, en los experimentos en columnas de lecho fijo se evidenció que las condiciones de operación: concentración inicial de adsorbato, caudal volumétrico y masa de adsorbente influyen de forma significativa sobre los tiempos de rotura y saturación, la forma de las curvas de rotura y las resistencias a la transferencia de materia. Además, los valores de los parámetros de adsorción: capacidades de adsorción a rotura y saturación, longitud de la zona de transferencia de materia, fracción de lecho utilizado y porcentaje de contaminante eliminado en el lecho están condicionados por las condiciones operativas empleadas.

2. Introducción



1. Problemática de la contaminación de las aguas.

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente, que, debido al rápido desarrollo económico y al uso inadecuado que se ha hecho de ella, ha sufrido un alarmante deterioro. Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, industria, medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente de forma, muchas veces, inadecuada. Al problema de la contaminación de las aguas, que comenzó a hacerse notable a principios del siglo XIX, cabe añadir el problema de la escasez, aspecto éste que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa del cambio climático y la creciente desertización que está sufriendo el planeta.

Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación del agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a paliar parcialmente este problema. Sin embargo, la creciente demanda de agua y la continua detección de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente, conseguir un uso sostenible del agua y atenuar los efectos de las sequías y el cambio climático. La aparición de elementos “no deseables” y tóxicos, y la variación en las concentraciones de los constituyentes comunes, tiene su origen en el denominado “ciclo del agua” (Figura 2.1).



Fig. 2.1. Ciclo de entrada de contaminantes al agua.

En alguna parte de este ciclo, en el que confluyen distintos espacios ambientales y actividades humanas, es donde se produce la contaminación del agua, o más bien, la alteración de su calidad. De acuerdo a este ciclo, las principales vías de entrada de contaminantes en el medio ambiente son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, industriales, procedentes de hospitales y las de origen agrícola o ganadero.

La prevalencia de un tipo u otro depende en gran medida del tipo de contaminación de que se trate y del nivel de depuración natural, que experimenten.

Los efectos que la contaminación química del agua produce son múltiples, y entre los más importantes cabe destacar: la acción tóxica y cancerígena, incidencia sobre la producción de alimentos, limitación del uso de agua con fines recreativos y la reducción de las posibilidades de su uso industrial y agropecuario. Los riesgos que conlleva la contaminación del agua son difíciles de precisar, ya que muchas veces las dosis tóxicas son muy pequeñas, y el problema aún se complica más por la presencia simultánea de varios contaminantes.

2. Legislación ambiental en materia de aguas.

El agua siempre se ha considerado como un recurso natural que debe preservarse de una mala utilización o privatización. Ya en el año 1879 se establecía la “Ley de Aguas”, derogada posteriormente por la entrada en vigor de la Ley 25/1985, de 2 de agosto, donde se pone de manifiesto que “el agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida y para el ejercicio de la inmensa mayoría de las actividades económicas”.

Asimismo, se trata de un recurso que debe estar disponible no sólo en la cantidad necesaria, sino también con la calidad requerida, en función de las directrices de la planificación económica, de acuerdo a las previsiones de la ordenación territorial y en la forma que la propia dinámica social demande.

Desde la incorporación de España a la Unión Europea, han sido muchas las medidas legislativas que, con distinto rango normativo, se han ido adoptando con la finalidad de proteger los recursos hídricos existentes y de armonizar la legislación española con la europea.

Así pues, la normativa vigente en materia de aguas se encuentra dispersa en una amplia variedad de herramientas legislativas con distintos niveles de competencia -a nivel europeo (directivas), nacional (reales decretos, órdenes, etc.) y autonómico (leyes, decretos legislativos)-, ámbitos de aplicación (aguas de consumo humano, aguas subterráneas, aguas destinadas a la producción de agua potable, etc.) y aspectos a regular (parámetros de calidad, frecuencias de muestreo y análisis, etc.).

No obstante, gran parte de esta normativa ha quedado derogada por la entrada en vigor de la Directiva 2000/60/CE, también denominada Directiva Marco del Agua, por la cual se establece un marco comunitario de actuación para la protección de las aguas superficiales continentales, de transición, costeras y subterráneas, para prevenir o reducir su contaminación, promover su uso sostenible, proteger el medio ambiente,

mejorar el estado de los ecosistemas acuáticos y atenuar los efectos de las inundaciones y sequías.

En la Directiva 2000/60/CE, se especifican las medidas a tomar para conseguir la protección integrada del agua y la calidad química y ecológica de ésta, mediante la reducción progresiva de la contaminación existente y, en el caso de las denominadas sustancias peligrosas prioritarias, mediante el cese o la progresiva eliminación de vertidos, emisiones y fugas. Las sustancias que esta Directiva establece como de interés prioritario en el agua, 33 en total, se encuentran recogidas en una lista dinámica que es revisada cada cuatro años. Aparte del control de los compuestos incluidos en esta lista, los aspectos biológicos e hidromorfológicos toman relevancia en la diagnosis integrada de la calidad del agua.

Como complemento a esta Directiva se ha adoptado a nivel europeo la Directiva 2006/118/CE, de 12 de diciembre, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro, y la Directiva 2008/105/CE, de 16 de diciembre, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, en la que se definen concentraciones máximas admisibles y medias anuales para las sustancias consideradas como prioritarias y otros contaminantes en aguas superficiales y biota.

Asimismo, a nivel español, el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, establece los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. En este documento están tabulados los compuestos químicos controlados en las aguas de consumo y su concentración máxima admisible. Se trata de compuestos orgánicos, inorgánicos y metales considerados como peligrosos para la salud humana y/o del medio ambiente. Muchos de estos compuestos, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los plaguicidas y la mayor parte de los metales han sido objeto de estudio y regulación durante décadas. Otros, sin embargo, han sido incluidos en las listas de sustancias prioritarias recientemente. Este es el caso, por ejemplo, de los alquilfenoles (productos de degradación de detergentes de tipo alquilfenoletoxilado) o de los difeniléteres bromados (utilizados fundamentalmente como retardantes de llama), considerados como contaminantes emergentes.

3. Contaminantes emergentes.

En la actualidad, hay alrededor de 100000 sustancias potencialmente peligrosas registradas en la Unión Europea y constantemente se están desarrollando nuevos compuestos. Aunque las medidas adoptadas en el siglo pasado para evitar la contaminación acuática han reducido drásticamente la presencia en el agua de algunos contaminantes conocidos, el número de sustancias químicas potencialmente peligrosas que pueden llegar a alcanzar el medio ambiente es muy amplio, por lo que la atención en la investigación de la contaminación del agua se ha extendido recientemente a los

llamados contaminantes emergentes, que se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. En muchos casos, se trata de contaminantes no controlados, que son candidatos a ser incluidos en futuras regulaciones, en función de sus potenciales efectos sobre la salud y su mayor o menor presencia en las aguas de consumo. Los contaminantes emergentes son compuestos de los que se tiene escasa información acerca de su presencia e impacto en el medio ambiente, razón por la cual todavía no existen normativas sobre ellos. Otra particularidad de estos compuestos es que, debido a su relativamente elevada producción y consumo, se introducen continuamente en el medio ambiente, por lo que no es necesario que sean persistentes para ocasionar efectos negativos [1-6].

El estudio de estas sustancias se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA) y la Agencia Europea para el Medio Ambiente (AEMA).

La lista de contaminantes emergentes incluye una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas. Algunos de ellos han sido ya incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el agua. Entre estas sustancias, se pueden encontrar surfactantes, compuestos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, disruptores endocrinos, plaguicidas, drogas de abuso, aditivos de combustibles, retardantes de llama, policlorobifenilos (PCBs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), compuestos perfluorados, dioxinas, hormonas y muchas otras sustancias, fundamentalmente, de carácter orgánico. Se trata de contaminantes, en su mayoría, apolares, tóxicos, persistentes y bioacumulables [7-8].

En general, estos compuestos se encuentran en el medio acuático en un intervalo de concentración de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} , y pueden tener un posible efecto negativo sobre el ecosistema. En general, estas sustancias no representan riesgos agudos para organismos acuáticos ni para humanos; sin embargo, los efectos a largo plazo son todavía desconocidos en muchos casos, especialmente los efectos sinérgicos. En este contexto, son especialmente preocupantes los efectos que pueden originar los llamados disruptores endocrinos, puesto que se comportan como hormonas artificiales, provocando alteraciones en el crecimiento, sistema inmunológico, desarrollo, reproducción y comportamiento de los organismos vivos, de las que una de las más alarmantes y mejor documentadas es la feminización en organismos acuáticos superiores.

Diversos grupos científicos han trabajado intensamente durante los últimos años en la investigación de algunas de estas clases de contaminantes emergentes, desarrollando métodos analíticos para su determinación en distintas matrices ambientales (fundamentalmente aguas superficiales y residuales, y sedimentos), y generando datos sobre su presencia y destino en el medio ambiente.

Numerosos estudios han indicado la presencia de contaminantes emergentes en el medio acuático [9-10]. La forma en que estas sustancias acaban en el medio depende del tipo de compuesto y de su aplicación. Habitualmente se trata de escorrentías agrícolas y urbanas, descargas de aguas residuales municipales e industriales, lodos generados en las plantas depuradoras y derrames accidentales [11-13].

Los contaminantes emergentes son, en general, sustancias resistentes a la degradación fotoquímica y biológica, que presentan mayor afinidad por los tejidos animales que por el agua, tendiendo a concentrarse en los mismos, y que pueden transformarse, vía metabolización, en otras sustancias que pueden ser más tóxicas que las de partida. De hecho, existen multitud de estudios que publican efectos negativos de sustancias metabolizadas sobre los organismos acuáticos, como toxicidad aguda y crónica, disrupción endocrina, bioacumulación y biomagnificación. Debido a esto, es necesario llevar a cabo estudios acerca del riesgo medioambiental asociados a la presencia de estas sustancias en las aguas de consumo [14-16].

Una vez descargados en el medio, los contaminantes emergentes se ven sometidos a diferentes procesos, como la distribución entre diferentes fases o la degradación biológica [17-20]. El papel que estos procesos tendrán en la eliminación y destino de los compuestos emergentes depende de las propiedades físico-químicas que presenten dichas sustancias (polaridad, grado de biodegradabilidad, solubilidad en agua, presión de vapor) y del tipo de medio acuático donde estén presentes (aguas subterráneas, superficiales, sedimentarias, procedentes de plantas depuradoras o de consumo). En la Figura 2.2 se muestra un esquema de las formas de introducción de los contaminantes emergentes al medio ambiente.

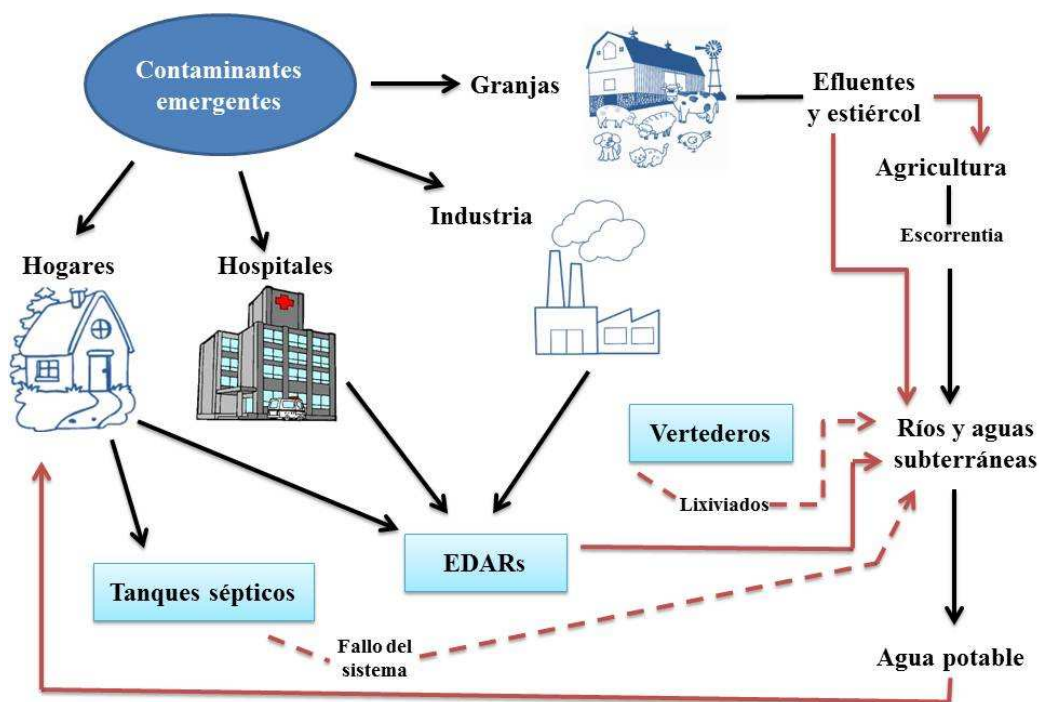


Fig. 2.2. Introducción de los contaminantes emergentes al medio ambiente.

A continuación, se realiza una breve revisión acerca de las clases de contaminantes emergentes más importantes en cuanto a su nivel de consumo y a las posibles consecuencias de su presencia en el medio ambiente.

3.1. *Plaguicidas.*

A pesar de los efectos positivos que su uso ha conllevado en la salud pública y en la economía global, el uso extendido de estas sustancias ha acarreado serios problemas de contaminación y efectos perjudiciales sobre la salud humana y los ecosistemas.

En 1998, la EPA tenía registrados 620 ingredientes activos, de los que la mayoría son sustancias orgánicas con las que se formulan aproximadamente 20000 productos diferentes [21].

Los pesticidas se clasifican en función de algunas de sus características principales, como son la toxicidad aguda, la vida media, la estructura química y su uso [22]. Esta clasificación se resume en la Tabla 2.1.

Por su vida media, los plaguicidas se clasifican en permanentes, persistentes, moderadamente persistentes y no persistentes, de acuerdo a la Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad.

Clase	Toxicidad	Ejemplos
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín
Clase IB	Altamente peligrosos	Eldrín, diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión, Isoproturón

Tabla 2.2. Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad.

Persistencia	Vida media	Ejemplos
No persistente	De días hasta 12 semanas	Malatión, diazinón, carbarilo, diametrín
Moderadamente persistente	De 1 a 18 meses	Paratión, lannate
Persistente	De varios meses a 20 años	DDT, aldrín, dieldrín
Permanentes	Indefinidamente	Productos hechos a partir de mercurio, plomo, arsénico.

En términos de su estructura química, los plaguicidas se clasifican en diversas familias, que incluyen desde los compuestos organoclorados y organofosforados hasta compuestos inorgánicos. La Tabla 2.3 muestra esta clasificación.

Tabla 2.3. Clasificación de los plaguicidas, según su familia química.

Familia química	Ejemplos
Organoclorados	DDT, aldrín, endosulfán, dieldrín, heptacloro, lindane
Organofosforados	Bromophos, diclorvos, malatión, paratión
Carbamatos	Carbaryl, methomyl, propoxur
Triazinas y derivados	Atrazine, ametryn, desmetryn, simazine, metamitron
Ureas	Diuron, isoproturon
Compuestos inorgánicos	Fosfito de magnesio, cloruro de mercurio, arsenato de plomo, bromuro de metilo, antimonio, mercurio, selenio, talio, fósforo blanco

Los estudios han demostrado que los metabolitos de plaguicidas a menudo se detectan en aguas subterráneas en concentraciones más altas en comparación con los compuestos precursores, como demuestra un estudio realizado en el Reino Unido. Estos metabolitos se originan a partir de compuestos no autorizados en el Reino Unido como el DDT, heptacloro y atrazina. Estas tres sustancias forman parte de la lista de las doce sustancias tóxicas más utilizadas en el mundo, incluidas en el tratado de las Naciones Unidas de mayo de 2001 en Estocolmo. Estos compuestos orgánicos están prohibidos ya que son persistentes, bioacumulables y poseen características de toxicidad capaces de

ocasionar efectos adversos al ambiente y a la salud como cáncer hepático y defectos congénitos en personas y animales [23-25].

Asimismo, en el Reino Unido, se han identificado hasta 54 productos de metabolitos de pesticidas, encontrándose que los que presentan mayor índice de riesgo son los metabolitos de cianazina, seguidos por los de isoproturon, tebuconazol y dicamba [26]. Además, los productos de degradación del DCPA (monoácido y diácido), del alacloro (ácido sulfónico) y de otras acetanilidas y triazinas han sido incluidos en la lista de contaminantes candidatos de la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA), y se encuentran entre las líneas de investigación de numerosos grupos científicos, tanto a nivel internacional como nacional [27-30].

3.2. *Compuestos farmacéuticos.*

Los compuestos farmacéuticos son moléculas complejas con diferentes propiedades físico-químicas y biológicas, aunque en su mayoría son moléculas pequeñas que, en general, se caracterizan por su elevada polaridad [31].

Las primeras evidencias de la presencia de fármacos en el medio acuático tienen lugar en los años 70 con la identificación en aguas residuales de EEUU del ácido clofibrico, metabolito activo de varios reguladores de lípidos en sangre. Sin embargo, no ha sido hasta principios de la década de los 90 cuando este tema ha adquirido mayor fuerza, coincidiendo con el incremento de estudios que probaban que algunas de estas sustancias interfieren en los ecosistemas ya a niveles de concentración de algunos microgramos por litro [17].

Se ha reportado que en la actualidad, en la Unión Europea, se usan aproximadamente 3000 tipos de fármacos distintos. Entre los fármacos más prescritos en medicina humana destacan los analgésicos/antiinflamatorios, como ibuprofeno y diclofenaco, antiepilépticos, como la carbamazepina, antibióticos, como amoxicilina, sulfametoxazol, eritromicina y trimetoprim, los beta-bloqueantes, como metoprolol y atenolol, los anestésicos, desinfectantes, medios de contraste para radiografías, reguladores de lípidos, como el gemfibrozil, antidepresivos, antihistamínicos, medicamentos para la hipertensión, antidiabéticos y diuréticos o estimulantes [32-35]. Así, por ejemplo, el consumo anual de ibuprofeno se cifró en 166 ton/año en 1998 en Francia (población de 55,5 millones de habitantes), 128 ton/año en 2001 en Alemania (82,4 millones), 276 ton/año en 2003 en España (43,2 millones), y 180 ton/año en 2001 en Canadá (30 millones).

Muchas fuentes consideran que los fármacos representan el grupo de contaminantes emergentes más significativo de la actualidad, debido al aumento del consumo de estas sustancias, fundamentalmente de los países desarrollados. Asimismo, al contrario que

otros contaminantes, cuyas concentraciones se prevé que disminuyan en el futuro, el consumo de fármacos aumentará debido a los beneficios que reportan a la salud humana y animal. Factores como la frecuencia de administración, la automedicación y los procesos fisiológicos determinan la carga y la persistencia de estos principios activos en las aguas; un caso particular se puede encontrar en Alemania, donde cientos de toneladas de compuestos farmacéuticos de alta demanda son incorporados al medio ambiente [36].

Estos factores han originado que estas sustancias y sus metabolitos sean objeto de multitud de investigaciones científicas, tanto acerca de su detección como de las alternativas para su eliminación. En la Tabla 2.4 se muestra un resumen de los tipos de fármacos más estudiados en publicaciones científicas.

Tabla 2.4. Compuestos farmacéuticos más estudiados, de acuerdo a su familia terapéutica.

Familia terapéutica	Compuesto farmacéutico	Número de publicaciones	Referencias
<i>Analgésicos/ antiinflamatorios</i>	Acetaminofeno	15	[37]
	Diclofenaco	36	[38]
	Ibuprofeno	43	[39]
	Ketoprofeno	21	[40]
	Naproxeno	30	[41]
<i>Antibióticos</i>	Ciprofloxacina	15	[42]
	Eritromicina	19	[43]
	Norfloxacina	12	[44]
	Sulfametoxazol	31	[45]

Tabla 2.4. Compuestos farmacéuticos más estudiados, de acuerdo a su familia terapéutica (Continuación).

Familia terapéutica	Compuesto farmacéutico	Número de publicaciones	Referencias
<i>Antidiabéticos</i>	Glibenclamida	1	[46]
<i>Antifúngicos</i>	Clotrimazol	1	[47]
<i>Antihipertensivos</i>	Hidroclorotiazida	5	[48]
<i>Barbitúricos</i>	Fenobarbital	1	[49]
<i>Diuréticos</i>	Furosemida	3	[50]
<i>Fármacos psiquiátricos</i>	Carbamazepina	31	[51]
	Diazepam	6	[52]
<i>Beta-bloqueantes</i>	Atenolol	14	[53]
	Metoprolol	12	[54]
	Propanolol	12	[44]
<i>Reguladores de lípidos</i>	Bezafibrato	15	[55]
	Ácido clofibrico	16	[37]
<i>Receptores antagonistas</i>	Cimetidina	2	[56]
	Ranitidina	6	[57]

Tabla 2.4. Compuestos farmacéuticos más estudiados, de acuerdo a su familia terapéutica (Continuación).

Familia terapéutica	Compuesto farmacéutico	Número de publicaciones	Referencias
<i>Hormonas</i>	Estradiol	11	[58]
	Etinilestradiol	10	[59]
<i>Antisépticos</i>	Triclosan	13	[60]

3.2.1. Fuentes de entrada al ambiente y su eliminación.

Entre los mecanismos de incorporación de los productos farmacéuticos en el medio acuático están los procesos de excreción de animales y humanos, los vertidos de la industria farmacéutica, los residuos hospitalarios, la disposición inadecuada de los fármacos caducados o no utilizados y los vertidos de instituciones de investigación y desarrollo de fármacos, entre otros. Asimismo, los sistemas hospitalarios incorporan agentes antimicrobianos al agua, promoviendo la generación de microorganismos resistentes y alteraciones en la actividad enzimática de la microbiota, lo que interrumpe los procesos de biodegradación propios de la materia orgánica en los cuerpos de agua.

Múltiples estudios han mostrado que la gran mayoría de las estaciones depuradoras convencionales no son capaces de eliminar de forma eficiente los fármacos y sus metabolitos de las aguas, debido al hecho de que presentan concentraciones muy inferiores a los parámetros tratados en las depuradoras convencionales (COT, DBO, DQO, compuestos fosforados y nitrogenados, etc.) [43, 61-63].

Además, se trata de sustancias de muy diversa naturaleza, que presentan grandes diferencias en su estructura y propiedades físico-químicas (solubilidad, biodegradabilidad, polaridad, estabilidad, etc.), lo que dificulta todavía más su eliminación en las plantas de tratamiento convencionales. La gran mayoría de fármacos son ácidos y bases débiles, por lo que su distribución depende del pH del medio y la constante de acidez. Parámetros físico-químicos como el coeficiente de distribución octanol-agua (K_{ow}), constante de Henry y constante de disociación permiten describir su equilibrio químico y dinámico, y proporcionan información sobre el procedimiento analítico ideal para su identificación. Esto implica que buena parte de estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar

retenidas en el suelo y acumularse, pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica [3, 9, 11, 64-66].

Así, sustancias como la carbamazepina, atenolol, metoprolol, trimetoprim y diclofenaco sólo son eliminadas en alrededor de un 10% en las plantas de tratamiento de aguas residuales [67].

Las concentraciones a las que se han encontrado en aguas superficiales (como consecuencia de una eliminación incompleta en las plantas depuradoras) o en aguas subterráneas (debido a la escasa atenuación que experimentan algunos compuestos durante la filtración a través de los suelos) se sitúan normalmente en el intervalo de $\mu\text{g.L}^{-1}$ - ng.L^{-1} , mientras que en suelos y sedimentos, donde pueden persistir durante largos períodos de tiempo, alcanzan concentraciones de hasta g.kg^{-1} . Diversas fuentes han publicado la presencia de antibióticos, analgésicos/antiinflamatorios, reguladores de lípidos, β -bloqueantes, antiepilépticos, medios de contraste en rayos X, anticonceptivos orales, esteroides, paliativos del cáncer y otros, como broncodilatadores, tranquilizantes, etc. [39, 68-69].

Asimismo, en publicaciones recientes, se indica que en países como España, Italia, Alemania, Canadá, Brasil, Grecia y Francia se producen descargas al agua de aproximadamente 500 toneladas/año de analgésicos, donde el ácido salicílico y diclofenaco alcanzan concentraciones de 0,22 y 3,02 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente [70]. Por otra parte, algunos β -bloqueantes como el atenolol, metoprolol y propranolol han alcanzado niveles superiores a los 0,017 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en efluentes de aguas municipales [67].

3.2.2. Posibles efectos tóxicos.

Sin embargo, lo que ha despertado una mayor preocupación ha sido el hallazgo de algunas de estas sustancias, como ibuprofeno, diclofenaco, carbamazepina o ácido clofibrico en aguas potables, pudiéndose producir efectos tóxicos sobre los organismos acuáticos, el medio y, por extensión, quizá también sobre la salud humana [69, 71].

Asimismo, una importante fuente de contaminación de las aguas supone la de los productos resultantes de la metabolización de dichos fármacos. De hecho, una vez administradas, estas sustancias son sólo parcialmente metabolizadas por el cuerpo humano; generalmente, son excretadas a través de la orina (55-80% de la cantidad total ingerida) y de las heces, y entran a formar parte del ciclo del agua como una mezcla compleja de metabolitos y/o compuestos conjugados [70]. Así, por ejemplo, se ha detectado la presencia de uno de los metabolitos de la carbamazepina en concentraciones mucho mayores que las del compuesto original [72]. Estos subproductos de eliminación son de difícil identificación analítica, debido a la escasez

de patrones y de técnicas de identificación, lo que hace necesario disponer de protocolos que permitan su identificación y determinar su ecofarmacotoxicidad [73].

En muchos casos, las consecuencias de la presencia de los fármacos en el medio ambiente no son aún conocidas, aunque en algunos el riesgo es evidente. En general, parece que la mayoría de los fármacos no presentan toxicidad aguda sobre los organismos acuáticos a las concentraciones habitualmente detectadas en el agua [37]. Sin embargo, es importante destacar que normalmente los contaminantes farmacéuticos se encuentran mezclados en el medio, provocando efectos combinados o sinérgicos, que pueden tener consecuencias sobre los ecosistemas [74].

Así, por ejemplo, el diclofenaco, aparte de afectar al funcionamiento del hígado y riñones en mamíferos y peces, se ha asociado (como consecuencia de su uso en veterinaria) con la desaparición de los buitres blancos en India y Pakistán. Otro ejemplo es el del propranolol, que se ha visto tiene efectos sobre el zooplancton y los organismos bentónicos [15]. Se ha determinado que la concentración más baja de diclofenaco a la que se observan alteraciones en el hígado, riñones y branquias de la trucha arco iris es de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ [75].

Por otra parte, la toxicidad crónica de estos compuestos es un problema de gran interés, ya que los organismos acuáticos pueden estar expuestos a estas sustancias durante largos períodos de tiempo. Las pruebas de ecotoxicidad son de gran importancia para la descripción de los efectos tóxicos, expresados como concentración efectiva 50 (EC_{50}), y clasifican las sustancias como muy tóxicas para organismos acuáticos ($<1 \text{ mg.L}^{-1}$, evaluadas en *Daphnia magna*), tóxicas con valores cercanos a 10 mg.L^{-1} , y nocivas para los organismos acuáticos, con valores que oscilan entre $10\text{-}100 \text{ mg.L}^{-1}$ del principio activo.

Se han realizado evaluaciones que muestran valores de toxicidad de carbamazepina, gemfibrozil y fluoxetina mostrando concentraciones efectivas (EC_{50}) de 81, 1,18 y $24 \mu\text{g.mL}^{-1}$, respectivamente [76-77]. Se espera, asimismo, que muchos de estos fármacos puedan inducir cambios sustanciales sobre los organismos acuáticos, incluyendo inhibición enzimática, daños celulares, citotoxicidad, atrofia de órganos y tejidos, crecimiento anómalo, daños en el sistema inmunológico y reproductivo, y una menor adaptación al medio, entre otros.

Además, algunos de estos fármacos tienen la capacidad de acumularse en los tejidos animales; ejemplo de ello son las concentraciones de gemfibrozil, diclofenaco e ibuprofeno encontradas en el hígado, riñones y plasma de diversos peces [78-80]. Por otra parte, en la literatura científica se pueden encontrar evidencias de la actividad estrogénica y los potenciales efectos mutagénicos y genotóxicos del gemfibrozil [81].

Como resultado de las investigaciones llevadas a cabo hasta ahora, algunos fármacos están siendo considerados por la EPA como posibles candidatos a ser incluidos en la lista de contaminantes orgánicos prioritarios en el agua potable, como es el caso de la carbamazepina y el cloranfenicol. En la Unión Europea no se han fijado límites máximos de vertido, y por tanto, no es obligatorio el seguimiento de tales compuestos; sin embargo, lo más probable es que sean regulados en un futuro próximo.

3.3. *Parafinas cloradas.*

Las parafinas cloradas son mezclas técnicas de alcanos de cadena lineal policlorados, con cadenas hidrocarbonadas que varían entre 10 y 30 átomos de carbono y porcentajes de cloro comprendidos entre 30 y 70%. Estas formulaciones industriales se caracterizan por presentar una baja presión de vapor, viscosidad alta y propiedades como retardantes de llama y estabilizantes químicos, propiedades que se han explotado fundamentalmente en su empleo como aditivos en fluidos de corte y lubricantes y como agentes plastificantes en materiales de PVC, pinturas, adhesivos, etc.

La producción mundial de estas formulaciones se estima en unas 300000 toneladas/año, siendo calificadas como sustancias muy tóxicas para los organismos acuáticos, bioacumulables, persistentes, y que presentan una degradación lenta, tanto química como biológica. Además, las parafinas con una media de 12 átomos de carbono y un grado de cloración del 60% han sido catalogadas como posibles carcinógenos humanos.

Los niveles de estas sustancias presentes en el medio ambiente tienen su origen en el desecho inadecuado de productos y residuos o lixiviados de polímeros, pinturas, etc. Debido a su carácter lipofílico, presentan una fuerte tendencia a adsorberse en sedimentos, y también a bioacumularse, habiéndose encontrado en aves, peces, mamíferos, etc. a niveles de hasta 12 mg.kg^{-1} . En humanos, también se ha detectado su presencia en diferentes órganos en concentraciones de hasta $190 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ en el tejido adiposo, mientras que en aguas los niveles son mucho más bajos, del orden de $\mu\text{g.L}^{-1}$.

3.4. *Compuestos perfluorados.*

Los detergentes perfluorados son un ejemplo de compuestos de uso industrial que han sido utilizados durante décadas en un amplio número de sectores, y que ahora se descubren como contaminantes muy peligrosos y ampliamente distribuidos en el medio ambiente. En el centro de las investigaciones de estos compuestos, se sitúan el perfluorooctanosulfonato (PFOS) y el ácido perfluorooctanoico (PFOA), que se usan en diversas aplicaciones industriales. Ambos compuestos, según estudios recientes, son tóxicos y persistentes; el PFOA es además carcinogénico y el PFOS presenta una fuerte tendencia a la bioacumulación [82].

Los aspectos que requieren una investigación más urgente son el estudio de las fuentes de entrada en el medio ambiente y las vías de exposición en humanos, los niveles en agua, aire, suelos, sedimentos y biota, su destino en el medio ambiente y datos sobre su degradación química.

3.5. Drogas.

Las drogas de abuso entran a la red de aguas residuales como drogas inalteradas y/o sus metabolitos activos por excreción humana, saliva y sudor, después del consumo ilegal o por la descarga accidental o deliberada de los laboratorios clandestinos de drogas [83]. Entre los contaminantes de drogas ilícitas más estudiados están la anfetamina, cocaína y sus metabolitos, además de la morfina. Aunque las concentraciones de las diferentes drogas y sus metabolitos en las aguas superficiales se encuentran actualmente en el intervalo de ng.L^{-1} , sus posibles efectos sobre la fauna y la salud humana no se pueden descartar, especialmente en las poblaciones vulnerables [84].

3.6. Hormonas esteroideas.

Las hormonas son un grupo de compuestos que se encargan de controlar el sistema endocrino e inmunológico. Las principales clases de hormonas naturales son los estrógenos, andrógenos y corticoides. Además, existen hormonas sintéticas de amplio uso, entre las que se incluyen las píldoras anticonceptivas. Los estrógenos son un grupo de compuestos esteroideos, que tienen gran importancia en el ciclo de celo y en la función primaria de la hormona sexual femenina, siendo compuestos muy abundantes y excretados constantemente por las mujeres; entre los más estudiados están la estrona (E1), 17β -estradiol (E2), estriol (E3) y 17α -etinilestradiol (EE2); mientras que entre los andrógenos, los compuestos naturales como testosterona y androstenoide, además de los sintéticos como oxandrolona y nandrolona, son los más investigados, debido a que son considerados importantes contribuyentes en la estrogenicidad de las aguas residuales y superficiales [85-86].

Varios estudios han publicado la presencia de estrógenos en efluentes de plantas de tratamiento y aguas superficiales en concentraciones medias de 0,03 a $0,16 \mu\text{g.L}^{-1}$ [9]. La detección de estas sustancias en aguas de consumo a niveles de concentración similares a los presentes en aguas superficiales es un indicio de que, efectivamente, estas sustancias no se eliminan de forma eficiente en las plantas de tratamiento de aguas residuales [87].

3.7. *Compuestos “estilo de vida”.*

La cafeína, la nicotina y su metabolito han sido ampliamente detectados en aguas subterráneas impactadas por aguas residuales. Asimismo, se han encontrado altas concentraciones de edulcorantes artificiales como sacarina, ciclamato y sucralosa en las aguas subterráneas afectadas por estanques de infiltración de aguas residuales, siendo el acesulfamo uno de los más detectados en el medio debido a su amplio uso, movilidad y persistencia [88-90].

En algunos estudios realizados en España, se encontró que la cafeína y la nicotina se encuentran frecuentemente en acuíferos de las Islas Canarias, así como en el delta del río Llobregat. Asimismo, se ha analizado la presencia de cafeína en aguas residuales procedentes de hospitales en concentraciones que oscilan entre 0,1 y 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [91]

Kosma et al. [92] han detectado valores de 300-400 ng.L^{-1} de cafeína en aguas procedentes de varias plantas depuradoras de Grecia. Por su parte, Loos et al. [93] reportaron una concentración media de 191 ng.L^{-1} de cafeína en los efluentes de diversas plantas de tratamiento de varios países europeos.

También es frecuente la detección en medios acuosos, en porcentajes menores, de los principales metabolitos de la cafeína, como son teobromina, teofilina y paraxantina.

3.8. *Surfactantes y productos para el cuidado personal.*

Los compuestos surfactantes se utilizan ampliamente en la fabricación de varios productos, como detergentes, agentes adherentes, dispersantes, emulsionantes, solubilizantes y agentes espumantes, papel y celulosa, textiles, recubrimientos, aceites combustibles y lubricantes, metales y plásticos. Muchos estudios han evaluado la concentración de estos compuestos en ríos, lagos y aguas costeras [94].

De entre estos compuestos, son especialmente preocupantes -considerados sustancias prioritarias- el nonilfenol y 4-nonilfenol, ambos productos de la degradación de los alquifenoletoxilatos (APEO), donde los nonilfenoletoxilatos representan entre el 70% y el 90% del volumen total de producción de los APEO. El nonilfenol se adsorbe fácilmente sobre los sólidos suspendidos y puede actuar como disruptor endocrino en diversos organismos acuáticos. Asimismo, se ha llegado a detectar nonilfenol a nivel de trazas en aguas de consumo [1].

Los productos para el cuidado personal son fundamentalmente productos empleados en la higiene personal diaria, como cremas para el cuidado de la piel, jabones, champús, pasta de dientes, etc. Estos productos contienen cantidades significativas de compuestos

orgánicos sintéticos, como desinfectantes, conservantes, fragancias y agentes protectores del sol, que se introducen en el medio acuático debido a su uso regular [95].

De entre estas sustancias, las que provocan mayor preocupación e interés son la N-dietil-meta-toluamida, el ingrediente activo más común de los repelentes de insectos, los parabenos -ésteres de alquilo del ácido p-hidroxibenzoico-, utilizados desde los años 30 como agentes bacteriostáticos y fungistáticos en medicamentos, cosméticos y alimentos, triclosan, ampliamente utilizado en productos cosméticos, tales como pasta de dientes y jabón, el tonalide y galaxolide, utilizados como fragancias en una amplia gama de agentes de lavado y de limpieza e higiene personal y los filtros de protección solar UV, compuestos principalmente por aromáticos conjugados lipófilos, detectados habitualmente en medios acuosos. Así, los parabenos se emplean en la fabricación de más de 22000 productos cosméticos, mientras que en Europa se producen aproximadamente 350 ton/año de triclosan para diversas aplicaciones comerciales.

La principal entrada de estos compuestos al medio ambiente es la descarga de aguas contaminadas. De hecho, existen diversas investigaciones dedicadas al estudio de su eliminación en las plantas depuradoras. Los principales mecanismos involucrados en la eliminación de estas sustancias son la adsorción sobre los sólidos suspendidos y la biotransformación en metabolitos hasta hoy desconocidos en su mayor parte [96].

Así, la eliminación incompleta de alguna de estas sustancias en las plantas de tratamiento o las descargas de aguas residuales no tratadas al medio provoca la detección frecuente de estos compuestos en las aguas superficiales [9]. En un estudio realizado por Lindström y col. se detectó triclosan y su metabolito, metiltriclosan, en aguas superficiales en Suiza [97].

3.9. Retardantes de llama/fuego.

La prevención de incendios en la industria ha disminuido gracias a la aplicación de retardantes de llama químicos en muchos productos industriales, utilizados en los últimos años. Entre estas sustancias, se encuentran aquellos compuestos basados en organofosfatos, tales como el tris (cloro isopropil) fosfato (TCPP) y tris (2-cloro etil) fosfato (TCEP). El TCPP ha sido encontrado con mayor frecuencia y en mayor concentración que el TCEP [98].

Wu y col. [99] detectaron compuestos bromados en la fauna silvestre, incluyendo invertebrados acuáticos, peces, aves y algunos mamíferos de especies marinas. Las concentraciones son crecientes a lo largo de la cadena alimenticia y se detectaron concentraciones más elevadas en sitios cercanos a puntos de reciclaje de residuos electrónicos. Estos compuestos se asocian con ciertos efectos sobre la salud, tales como

alteraciones en el comportamiento neurológico, disrupción endocrina y, posiblemente, cáncer.

4. Alternativas de tratamiento de eliminación de contaminantes emergentes.

Los tratamientos de aguas residuales que emplean métodos convencionales no son, en general, adecuados para la eliminación de compuestos emergentes, ya que muchos de ellos persisten sin alteración alguna aún en los efluentes de las plantas depuradoras. Por tal razón, es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías de tratamiento de aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de contaminantes emergentes en las aguas con un bajo coste económico, energético y ambiental [94].

Además, se debe tener en cuenta que estos contaminantes (disruptores endocrinos, productos farmacéuticos y para el cuidado personal) poseen propiedades químicas muy diversas y, por lo tanto, el éxito de su eliminación varía mucho en función de sus propiedades particulares. A continuación, se resumen las tecnologías habitualmente propuestas para la eliminación de contaminantes emergentes.

4.1. Tratamientos físico-químicos.

Dentro de los tratamientos físico-químicos para eliminar contaminantes emergentes, se encuentran procesos tradicionales de tratamientos de aguas tales como la coagulación o la floculación. Sin embargo, en general, estas técnicas son incapaces de eliminar totalmente compuestos como fármacos, productos para el cuidado personal, nonilfenol, estrona, estradiol y muchos otros.

4.2. Procesos con membranas.

En la eliminación de contaminantes emergentes de aguas residuales pueden emplearse diversos tipos de procesos que emplean membranas, tal como microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis, reactores de membranas y combinaciones de membranas en serie. Se trata de tecnologías cuyo uso se está incrementando en el campo de las tecnologías de tratamiento de aguas residuales.

Sin embargo, la microfiltración y ultrafiltración no son procesos totalmente efectivos en la eliminación de contaminantes orgánicos, debido a la capacidad de retención limitada de las membranas así como a los fenómenos de ensuciamiento (*fouling*) [100].

Los procesos de ósmosis inversa son muy utilizados para eliminar contaminantes emergentes del agua. En los últimos años, se han desarrollado nuevos tipos de membranas, como membranas activadas químicamente, que permiten mejorar la separación. Asimismo, se puede aplicar una corriente eléctrica a través de la membrana para separar ciertos compuestos del agua residual. Esto hace que el proceso de transporte de cationes o iones a través de la membrana porosa sea más rápido. Esta tecnología, conocida como electrodialisis, es ampliamente utilizada en las plantas de desalinización.

Asimismo, las membranas pueden usarse como etapa final de una serie de procesos de tratamiento, con el fin de reducir la concentración de un determinado compuesto. Se ha visto que esta técnica resulta muy eficiente, sin embargo, implica altos costes operativos y de inmovilizado [100].

Se han realizado diversos estudios acerca de la posibilidad de combinar los procesos de filtración con membranas con pretratamientos o postratamientos para producir un permeado que pueda reutilizarse, tales como etapas de coagulación o adsorción, que permitan eliminaciones adicionales de compuestos que juegan un papel importante en el ensuciamiento. Específicamente los carbones activados en polvo (CAP) y granular (CAG) en combinación con la ultrafiltración son tecnologías prometedoras para el tratamiento de agua. Los beneficios de la combinación CAP/UF se deben a la capacidad de adsorción del CAP y a la habilidad de la membrana de UF para retener compuestos y partículas de alto peso molecular. Por lo tanto, la combinación CAP/UF permite la eliminación de compuestos de bajo peso molecular que no serían eliminados por la membrana de ultrafiltración operando sola [101].

4.3. Procesos de oxidación y ozonización.

Los procesos de oxidación de contaminantes emergentes son métodos efectivos que se basan en la ruptura de la estructura de la molécula mediante el ataque a sus grupos funcionales y disminuyendo, por tanto, la actividad biológica de dichos compuestos, haciéndolos menos biodegradables. La oxidación de compuestos orgánicos conduce a la formación de productos secundarios, simultáneamente a la transformación de los propios contaminantes.

Los oxidantes más empleados en la eliminación de contaminantes emergentes son ozono, cloro, dióxido de cloro, y Fe^{+3} , entre otros. De entre ellos, el más estudiado es el ozono, ampliamente utilizado en la purificación de agua potable y desinfección de aguas. El ozono reacciona de forma muy específica con olefinas y compuestos aromáticos, como fenoles y anilinas [102].

Los procesos de oxidación avanzada (POA) generan radicales hidroxilo en cantidades suficientes para ser capaces de oxidar la mayoría de compuestos químicos complejos presentes en las aguas residuales. Entre estos procesos se incluyen la fotocatalisis (empleando radiación UV o luz solar en presencia de catalizadores semiconductores) y los procesos Fenton (que usan reacciones entre iones Fe y peróxido de hidrógeno). Se ha comprobado que los procesos de fotocatalisis son capaces de eliminar más del 98% de los compuestos farmacéuticos, incluyendo los estrógenos [103-104].

Asimismo, se han reportado estudios de oxidación avanzada, que usan una combinación de ozono con otros agentes oxidantes (radiación UV, peróxido de hidrógeno, TiO_2) para mejorar la degradación de productos farmacéuticos polares y sus metabolitos [1].

Por otra parte, los procesos Fenton implican la reacción de peróxido de hidrógeno en presencia de Fe, con objeto de generar radicales hidroxilo. La luz UV provoca la fotoreducción del Fe (III) a Fe (II). Debido a que el Fe es una sustancia abundante y no tóxica, los procesos Fenton son una opción viable en el tratamiento de aguas residuales.

4.4. Tratamientos biológicos.

Johnson y Sumpter han demostrado que tratamientos como lodos activados y filtros biológicos pueden convertir rápidamente compuestos orgánicos acuosos en biomasa que luego puede separarse de la fase acuosa por sedimentación. Aun así, no todos los compuestos tales como esteroides o estrógenos son completamente degradados o convertidos en biomasa. Así, en general, se puede decir que los tratamientos biológicos sólo eliminan una parte del amplio rango de contaminantes emergentes, particularmente los polares [105].

4.5. Procesos de adsorción.

Es necesario reseñar aquí los procesos de adsorción que se generan en los fangos procedentes de los tratamientos primario y secundario. Tiene lugar tanto la absorción en la fracción grasa (lípidos) de los fangos, especialmente procedentes del tratamiento primario, como la adsorción a través de interacciones electrostáticas entre compuestos cargados positivamente y microorganismos que presentan carga negativa. Así, compuestos ácidos y lipófilos (por ejemplo, hormonas, anti-inflamatorios, fluoroquinolonas) se eliminan de forma bastante eficiente en este proceso, lo que no ocurre con los compuestos básicos (ácido clofibrato, bezafibrato), neutros (diazepam, fenazona y carbamazepina) y polares (antibióticos beta-lactámicos) [106-107]. Además de las propiedades químicas de los compuestos, las condiciones operativas de las plantas de depuración son también muy importantes a la hora de estudiar la adsorción de

compuestos emergentes sobre los lodos activados. Así, por ejemplo, el ciprofloxacina, un compuesto polar, se adsorbe de forma muy eficiente sobre los sólidos suspendidos, mientras que el diclofenaco, que presenta carácter ácido, se caracteriza por presentar una enorme variabilidad en sus porcentajes de eliminación (15-80%) debido a las diferentes condiciones de operación a las que trabajan las plantas depuradoras [107].

Así, en muchos casos, las plantas de tratamiento de aguas residuales no operan en las condiciones que permitan la adecuada eliminación de compuestos emergentes. Esto hace necesario el uso de tratamientos terciarios, como la adsorción, que eviten la entrada de estos contaminantes al medio ambiente.

Los procesos de adsorción no generan subproductos no deseables en el agua potable; sin embargo, se requieren elevados consumos de adsorbente para eliminar contaminantes orgánicos polares. El adsorbente más empleado en los procesos de tratamiento de aguas residuales es el carbón activado, que puede presentarse en forma de carbón activado en polvo (CAP) o granular (CAG).

Numerosos estudios han evaluado la eficiencia del proceso de adsorción en la eliminación de contaminantes emergentes individuales sobre carbones activados en agua ultrapura y en competencia con materia orgánica natural, tales como fármacos y disruptores endocrinos; sin embargo, sólo unos pocos han evaluado la eliminación de una mezcla de contaminantes por medio de adsorción con carbón activado [108].

Asimismo, con este proceso se consigue la reducción de efectos ecotóxicos, como disrupción endocrina, toxicidad en algas, etc. así como una significativa decoloración de las aguas procedentes de efluentes de la industria textil.

A continuación, se van a detallar algunas de las características más reseñables de los procesos de adsorción, dirigidos fundamentalmente a la eliminación de compuestos en fase acuosa.

5. Adsorción.

La adsorción es un proceso de transferencia de materia que implica la concentración de uno o más compuestos de un gas o un líquido en la superficie de un sólido poroso. Asimismo, la desorción es el fenómeno por el que una molécula adsorbida en la superficie de un sólido, se desprende de la superficie sólida y vuelve al seno del fluido. Se trata, pues, del proceso inverso a la adsorción.

Si la interacción entre la superficie sólida y las moléculas adsorbidas tiene una naturaleza física, el proceso se conoce como fisisorción. Por otra parte, si entre el sólido y las sustancias adsorbidas se forman fuerzas de naturaleza covalente, se está hablando

de quimisorción. En condiciones favorables, ambos procesos ocurren de forma simultánea o alternativa, pero la fisisorción parece ser el mecanismo preponderante [109]. Sin embargo, es generalmente muy difícil distinguir entre fisisorción y quimisorción. En la Tabla 2.5 se resumen las características fundamentales de ambos procesos.

Tabla 2.5. Características de los procesos de fisisorción y quimisorción.

Adsorción física	Quimisorción
Proceso exotérmico (entalpía semejante a la entalpía de condensación).	Valores altos de entalpía similares a los liberados en la formación de enlaces químicos.
Interacción no específica.	Interacción altamente específica.
Monocapa o multicapa.	Sólo monocapa.
La molécula fisisorbida mantiene su identidad.	Disociación de las moléculas adsorbidas.
Sólo significativa a temperaturas bajas.	Posible en un amplio intervalo de temperaturas.
Rápida, reversible.	Específica, puede ser lenta e irreversible.
No hay transferencia de electrones.	Hay transferencia de electrones, formación de enlace entre adsorbato y superficie del adsorbente.

5.1. Equilibrio de adsorción.

Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, en el caso de gases o vapores, o la concentración en fase líquida, en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura determinada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente.

Las isotermas de adsorción de gases, muy empleadas en la caracterización de la estructura porosa de materiales, se pueden clasificar atendiendo a seis tipos, de acuerdo a la clasificación propuesta por Brunauer y colaboradores en el año 1938 [110] y que en la actualidad es recomendada por la IUPAC. Esta clasificación se muestra en la Fig. 2.3.

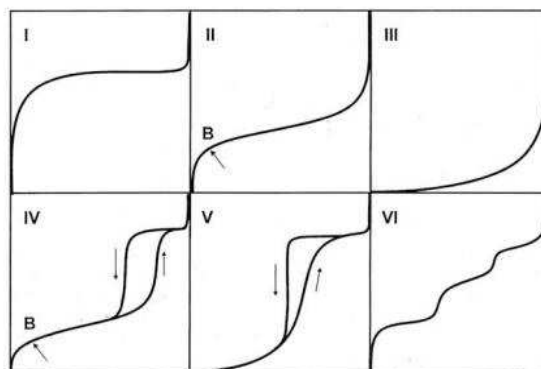


Fig. 2.3. Clasificación de las isotermas de adsorción recomendada por la IUPAC.

La capacidad de adsorción depende de la temperatura de la disolución y de la concentración de soluto presente en disolución, entre otros factores, y puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

donde, q_e es la cantidad de adsorbible adsorbido por unidad de masa de adsorbente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 y C_e son la concentración inicial y en el equilibrio de adsorbible ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), respectivamente; V es el volumen de disolución (L) y m , la masa de adsorbente (g).

En general, el estudio del comportamiento del equilibrio de adsorción puede realizarse mediante la identificación de la forma y curvatura de las isothermas de adsorción y su descripción matemática [111]. Giles y col. [112] establecieron una clasificación de isothermas de acuerdo a su forma y curvatura que se divide en cuatro tipos: C, L, H y S, que a su vez se subdividen en otros cuatro subgrupos. La representación gráfica de los distintos tipos de isothermas se muestra en la Figura 2.4. Este tipo de clasificación según la forma y curvatura de las isothermas de adsorción es de carácter fenomenológico, basado en la observación pura, que no revela los procesos que conducen a los distintos tipos de isothermas y carece de fundamento matemático [113].

Se han desarrollado multitud de modelos matemáticos que permiten describir el equilibrio del sistema de adsorción, siendo los más utilizados los modelos de Langmuir (1918), Freundlich (1926), Dubinin-Radushkevich y Brunauer-Emmet-Teller (BET). En la Tabla 2.6 se recogen los modelos de isothermas de adsorción más empleados en el modelado de sistemas de adsorción en fase acuosa.

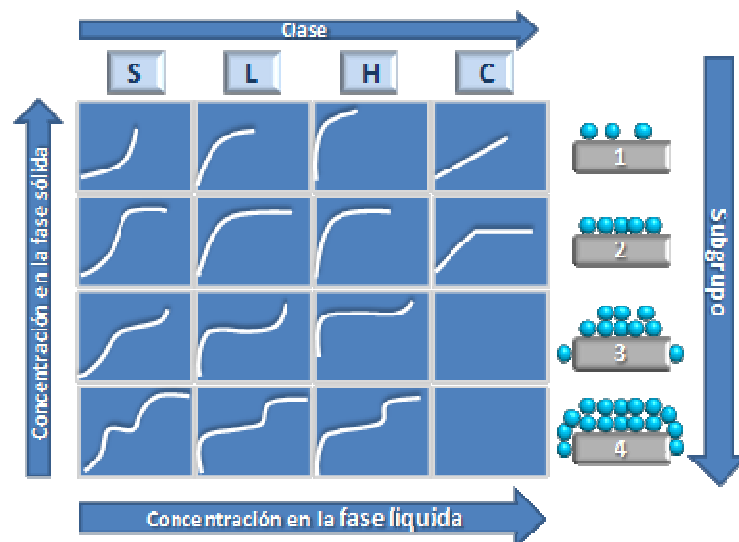


Fig. 2.4. Isothermas de adsorción de acuerdo a la clasificación de Giles y col. (1974).

Tabla 2.6. Modelos de isothermas de adsorción.

Modelo de isoterma	Definición, ecuación y parámetros
Modelo de Langmuir	<p>Asume las siguientes condiciones: (i) el proceso de adsorción tiene lugar en monocapa; (ii) la superficie del adsorbente es energéticamente homogénea, y (iii) las moléculas se adsorben en sitios bien definidos, separados uno de otro la distancia suficiente como para no permitir la interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes [114-115].</p> $q_e = \frac{q_{sat} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.2)$ <p>donde, q_{sat} es la máxima capacidad de adsorción en la monocapa ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y b una constante relacionada con la afinidad entre adsorbato y adsorbente ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).</p>
Modelo de Freundlich	<p>Se trata de un modelo empírico que puede aplicarse a procesos de adsorción en multicapa, en los que existe una distribución no uniforme de los calores de adsorción y en los que la superficie del material se considera energéticamente heterogénea:</p> $q_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (2.3)$ <p>siendo, k_F ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) y n_F los parámetros característicos del modelo. El valor de $1/n_F$ indica la intensidad del proceso de adsorción o la heterogeneidad de la superficie [116].</p>
Modelo de Dubinin-Radushkevich	<p>Este modelo expresa el mecanismo de adsorción mediante una distribución gaussiana de energía sobre superficies heterogéneas [117]. La ecuación que expresa el modelo de D-R es la siguiente:</p> $q_e = (Q_m) \cdot \exp(-K \cdot \varepsilon^2) \quad (2.4)$ <p>donde el parámetro ε depende de la temperatura y de la concentración de adsorbato en el equilibrio.</p>

Tabla 2.6. Modelos de isotermas de adsorción (Continuación).

Modelo de isoterma	Definición, ecuación y parámetros
Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET)	<p>La ecuación de BET se puede expresar mediante la siguiente ecuación:</p> $q_e = \frac{q_s \cdot C_{BET} \cdot C_e}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (C_{BET} - 1) \cdot (C_e / C_s)]} \quad (2.5)$ <p>donde, C_{BET} es el parámetro característico de la ecuación de BET ($L \cdot mg^{-1}$), C_s es la concentración de saturación de la monocapa ($mg \cdot L^{-1}$) y q_s es la capacidad de adsorción teórica según la ecuación de BET ($mg \cdot g^{-1}$).</p>
Modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)	<p>El modelo de GAB es una modificación de la ecuación de BET, que postula que el estado de las moléculas de adsorbato en la segunda capa y superiores son iguales entre sí, pero diferentes a aquellas del estado líquido, introduciendo una segunda etapa de adsorción de moléculas de adsorbato bien diferenciada. La introducción de esta segunda etapa está limitada a una cierta cantidad de capas de adsorción, existiendo una tercera etapa con verdaderas propiedades líquidas, como las postuladas por el modelo original de BET [118]. En la expresión 2.6 se asume que en el proceso se forman únicamente dos monocapas:</p> $q_e = \frac{q_m \cdot K_1 \cdot C_e}{(1 - K_2 \cdot C_e) \cdot [1 + (K_1 - K_2) \cdot C_e]} \quad (2.6)$ <p>donde, q_m es la capacidad de adsorción máxima en la primera monocapa ($mg \cdot g^{-1}$), K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio para la primera y segunda monocapa, respectivamente ($L \cdot mg^{-1}$).</p>

Tabla 2.6. Modelos de isothermas de adsorción (Continuación).

Modelo de isoterma	Definición, ecuación y parámetros
Modelo de Redlich-Peterson	<p>La isoterma de Redlich-Peterson es un modelo mucho más versátil que los modelos de Langmuir y Freundlich, pudiendo ser utilizada no sólo en sistemas homogéneos, sino también heterogéneos:</p> $q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^{\beta}} \quad (2.7)$ <p>donde, K_R y a_R son constantes ($L \cdot mg^{-1}$) y β es un exponente adimensional cuyo valor puede variar entre 0 y 1. Esta isoterma combina propiedades de los modelos de Langmuir y Freundlich, y el mecanismo de adsorción en el que se basa es híbrido, no siguiendo una base de adsorción ideal en monocapa.</p>
Modelo de Sips (Langmuir-Freundlich)	<p>Este modelo surge con la intención de dotar al modelo de Freundlich de un límite finito a concentraciones elevadas. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional, n; cuando $n = 1$ se simplifica a la isoterma de Langmuir. Por tanto, puede definirse n como una medida de la heterogeneidad de la superficie: esta heterogeneidad puede deberse a la superficie del adsorbente, al adsorbato o a ambos. Este parámetro n suele ser mayor que la unidad, y cuanto mayor es su valor, mayor es la heterogeneidad del sistema. Comparte con la ecuación de Freundlich el no cumplir la ley de Henry a bajas concentraciones:</p> $q_e = \frac{q_{sat} \cdot (b \cdot C_e)^{1/n}}{1 + (b \cdot C_e)^{1/n}} \quad (2.8)$ <p>b ($L \cdot mg^{-1}$) y $1/n$ son dependientes de la temperatura, y q_{sat} ($mg \cdot g^{-1}$) puede ser tomado como función o no de la misma.</p>

Tabla 2.6. Modelos de isotermas de adsorción (Continuación).

Modelo de isoterma	Definición, ecuación y parámetros
Modelo de Toth	<p>El modelo de Toth deriva de la teoría del potencial y se puede aplicar en sistemas con superficies heterogéneas. Este modelo describe bien muchos sistemas que aún no han alcanzado la capacidad total de la monocapa, y se reduce al modelo de Langmuir para $t = 1$. La ecuación de Toth se puede expresar como:</p> $q_e = \frac{K_T \cdot C_e}{(a_T + C_e^t)^{1/t}} \quad (2.9)$ <p>Los parámetros t y a_t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) son específicos de cada par adsorbente-adsorbato, y ambos son dependientes de la temperatura. En esta ecuación, t suele ser menor que la unidad, y como en el modelo de Sips, caracteriza la heterogeneidad del sistema.</p>
Modelo doble de Langmuir	<p>El modelo doble de Langmuir es una modificación de la ecuación de Langmuir, que propone que la isoterma de adsorción puede dividirse en dos regiones, donde la primera está asociada a la formación de la monocapa y la segunda a la formación de una segunda capa, atribuible a la formación de agregados (adsorción cooperativa) [113]. La ecuación toma la forma:</p> $q_e = \frac{q_{sat1} \cdot K_1 \cdot C_e}{1 + K_1 \cdot C_e} + \frac{q_{sat2} \cdot K_2 \cdot C_e}{1 + K_2 \cdot C_e} \quad (2.10)$ <p>Los términos q_{sat1} y q_{sat2} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) representan la capacidad máxima de adsorción en la primera y segunda capa, respectivamente. El parámetro K_1 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) indica la afinidad del adsorbible por la superficie del adsorbente, mientras que K_2 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) depende de la concentración de adsorbible en disolución y de las interacciones que éste presente con las moléculas adsorbidas, pudiéndose ajustar empleando un modelo potencial [119]:</p> $K_2 = \alpha \cdot C_e^\beta \quad (2.11)$

5.2. Cinética de adsorción.

Se define como cinética de un proceso de adsorción la velocidad del sistema adsorbato-adsorbente en alcanzar el equilibrio de adsorción. Esto es, la velocidad de adsorción está limitada por mecanismos de transferencia de materia, dependiendo además de las propiedades de adsorbato y adsorbente. En la Figura 2.5 se muestra un esquema en el que se observan los principales mecanismos de transferencia de materia que tienen lugar en el proceso de adsorción.

Estas etapas consisten en la difusión en película, el transporte desde la disolución hasta la película líquida que rodea la partícula de adsorbente; la difusión externa, asociada al transporte del adsorbato desde la disolución a través de la capa estacionaria que rodea la partícula; difusión interna o difusión intrapartícula, que es la transferencia del adsorbato desde la superficie de la partícula a los sitios activos en el interior de la misma; y la adsorción, entendido como el enlace formado tras el acceso del adsorbato a un sitio de adsorción disponible [120].

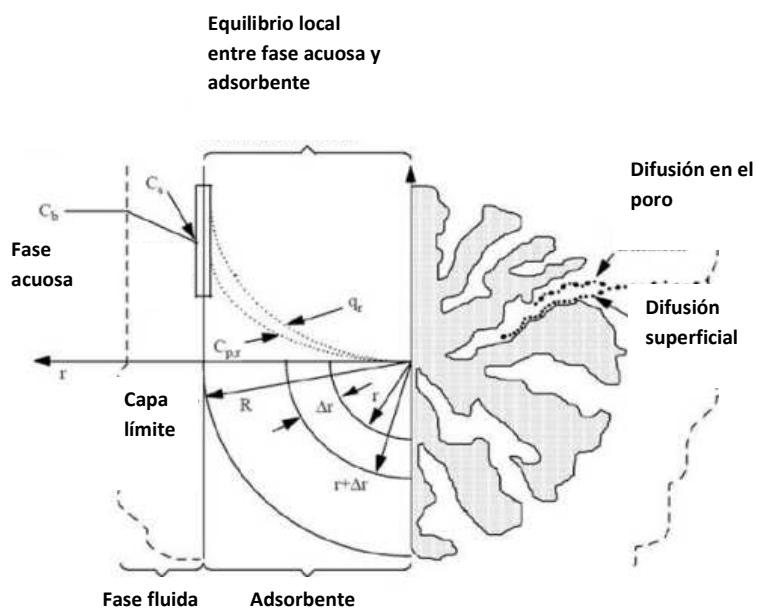


Fig. 2.5. Mecanismos de transferencia de materia en un proceso de adsorción.

En la Tabla 2.7 se resumen los modelos más utilizados en la reproducción de los datos cinéticos de adsorción.

Tabla 2.7. Modelos cinéticos de adsorción.

Modelo cinético	Definición, ecuación y parámetros
Modelo de pseudo-primer orden (ecuación de Lagergren)	<p>Identifica la adsorción con un proceso de reacción química de primer orden, donde la constante de velocidad k_1 (h^{-1}) es independiente de la concentración [121]:</p> $\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2.12)$ <p>Lo habitual, sin embargo, es que la constante cinética disminuya conforme aumenta la concentración en fase sólida, por lo que existen modificaciones de este modelo que tratan de resolver el problema común de multilinealidad de las representaciones cinéticas [122].</p>
Modelo de pseudo-segundo orden	<p>Al igual que en el modelo anterior, se identifica el proceso de adsorción con una reacción química, pero en este caso, de segundo orden. La representación de este modelo se hace a través de la Ecuación 2.13:</p> $\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.13)$ <p>donde k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) es la constante cinética [123].</p>
Ecuación de Elovich	<p>En aquellos procesos en los que tiene lugar quimisorción, que presentan una baja velocidad de desorción o incluso irreversibilidad, la velocidad de retención disminuye con el tiempo de operación debido a un incremento en la cobertura de la monocapa. La ecuación de Elovich, propuesta por Roginsky y Zeldowitsch ha sido extensamente aplicada para describir este tipo de quimisorción activada [124]. El modelo de Elovich se puede escribir en función de la velocidad inicial de retención, v_0 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) y la constante de desorción, β ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$):</p> $q = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(v_0 \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t \quad (2.14)$

Tabla 2.7. Modelos cinéticos de adsorción (Continuación).

Modelo cinético	Definición, ecuación y parámetros
Modelo de Bangham	<p>La linealidad de la representación de los datos cinéticos aplicando el modelo de Bangham indica la aplicabilidad de una cinética de orden 1/m:</p> $\text{Log log} \left(\frac{C_0}{C_0 - q \cdot m} \right) = \log \left(\frac{K_0 \cdot m}{2,303 \cdot V} \right) + \alpha \cdot \log t \quad (2.15)$ <p>siendo, α y K_0 las constantes del modelo [125].</p>

5.3. Factores que influyen en el proceso de adsorción.

Existen varios factores que pueden afectar a la extensión y velocidad del proceso de adsorción, que se resumen en la Tabla 2.8.

5.4. Materiales adsorbentes.

Los requisitos básicos que debe cumplir un buen adsorbente son, entre otros, alta selectividad y capacidad de adsorción, relacionadas con la superficie específica y el volumen de poros, adecuada disposición de macro y mesoporos, rápida velocidad de adsorción, buena capacidad de regeneración y tiempo de vida útil elevado, alta estabilidad térmica, mecánica y química y bajo coste [126].

5.4.1. Materiales arcillosos.

Los materiales arcillosos representan una interesante alternativa como materiales adsorbentes. Se trata de materiales baratos, de fácil disponibilidad y no tóxicos, que presentan gran potencial de adsorción e intercambio iónico con contaminantes cargados. Además, las arcillas presentan la interesante propiedad de cambiar su volumen por adsorción de moléculas de agua u otros iones polares en su estructura, conocida como hinchamiento.

Tabla 2.8. Factores que influyen en el proceso de adsorción.

Propiedades del adsorbente	Características físico-químicas del adsorbato	Condiciones del medio	Presencia de otros compuestos
Área superficial: En general, la capacidad de adsorción es proporcional a la superficie específica.	Peso molecular y tamaño: La afinidad del compuesto por ser adsorbido aumenta con su peso molecular. El tamaño del adsorbato va a condicionar la velocidad del proceso de adsorción.	pH: La influencia del pH sobre el proceso de adsorción está relacionada con la naturaleza de la superficie carbonosa, punto isoelectrico del adsorbente y por el grado de ionización del adsorbible [130].	Estos compuestos pueden favorecer la adsorción o interferir, haciendo que ésta sea más lenta o incluso bloqueando el proceso. En la mayoría de los casos, la materia orgánica natural, <i>MON</i> , presente en las aguas residuales afecta negativamente a la adsorción de los compuestos que se pretenden eliminar [132-134].
Porosidad: El volumen de poros y la distribución de tamaño de poro determinan la capacidad de adsorción y la velocidad del proceso [126].	Presencia de grupos funcionales: Como dobles enlaces, anillos aromáticos o grupos halogenados [128].	Temperatura: El efecto depende del sistema adsorbato-adsorbente. En general, la capacidad de adsorción aumenta al disminuir la temperatura, pero en bibliografía se encuentran ejemplos de lo contrario [131].	
Naturaleza química de la superficie [127]: Los grupos oxigenados afectan a las propiedades superficiales del carbón. Estos grupos, en fase líquida, perjudican la adsorción de compuestos orgánicos.	Solubilidad: Existe una relación inversa entre la capacidad de adsorción del soluto y su solubilidad en el medio [129]. Polaridad. Grado de ionización.		

La mayoría de las arcillas naturales son aluminosilicatos con estructura laminar y una amplia distribución de tamaño de poro, que incluye micro- (< 2 nm) y mesoporos (2-50 nm). La incorporación de diferentes moléculas y nanopartículas a estos espacios interlaminares permite que las arcillas puedan ser utilizadas como nuevos materiales

funcionalizados, presentando interesantes aplicaciones en catálisis, adsorción, medio ambiente, fabricación de polímeros y productos electrónicos [135].

Se ha investigado el empleo de varios materiales arcillosos como adsorbentes alternativos en aguas residuales, incluyendo la sepiolita, caolinita, bentonita, montmorillonita, esmectita y zeolitas. Estos materiales presentan gran interés debido a la variedad de sus propiedades estructurales y superficiales, alta estabilidad química, elevada superficie específica ($40\text{-}800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y capacidades de adsorción relativamente elevadas [135].

5.4.2. *Materiales carbonosos.*

a. Carbón activado.

El término de carbón activado se aplica a materiales de carbono porosos sintetizados mediante diversos procedimientos para que exhiban un elevado grado de porosidad. Su alto grado de porosidad y la posibilidad de controlar el tamaño y la distribución de poros en la estructura carbonosa son las principales características responsables de sus propiedades adsorbentes.

Debido a su química de coordinación flexible -que da lugar a una gran versatilidad de formas y estructuras-, a su capacidad para reaccionar con otros heteroátomos dando lugar a la creación de grupos funcionales y a la posibilidad de obtener materiales con un elevado grado de porosidad y alta superficie interna -del orden de $500\text{ a }1500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, que incluso puede alcanzar los $3000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ -, los carbones activados se utilizan en numerosas aplicaciones en fase gas y en fase líquida. La adecuada selección del precursor, el método de activación y otras variables involucradas en el proceso de síntesis (temperatura, caudal de gas, etc.) permiten controlar y adaptar las propiedades finales del carbón activado. Estos factores condicionan en gran manera la estabilidad química y reactividad de estos materiales, definiendo sus propiedades fisicoquímicas, estructurales, electroquímicas, catalíticas, ácido-base, redox, hidrofílicas/hidrofóbicas, mojabilidad, etc., y en definitiva, su campo de aplicación.

La principal aplicación actual de los carbones activados es su empleo como adsorbentes en la purificación de aguas y corrientes gaseosas, pero se emplea también como catalizador y soporte de catalizadores en un gran número de reacciones químicas. En los últimos años, se ha incrementado significativamente su empleo como material componente de electrodos en aplicaciones de almacenamiento electroquímico de energía en supercondensadores.

La producción mundial de carbón activado se estimó en el año 2011 [136] por encima de un millón de toneladas. Esta capacidad se concentra principalmente en China,

ostentando un 50% de la producción total mundial. En el año 2013, el consumo de carbón activado por sectores de utilización fue el siguiente: 35% en aplicaciones de tratamiento de aguas, 25% en purificación de gases, 16% en recuperación de oro, 15% en procesos de alimentación, 3% en recuperación de disolventes y 6% en otras actividades.

El consumo de carbón activado en aplicaciones en fase líquida constituye una proporción muy elevada del uso total de este material, siendo en algunos países de hasta el 80%. Las principales aplicaciones están relacionadas con el tratamiento de agua potable -en los países desarrollados, esta aplicación consume una cuarta parte del carbón activado utilizado en fase líquida, y su misión fundamental consiste en completar la desinfección y filtración habituales, mediante la adsorción de compuestos orgánicos-. Asimismo, el tratamiento de aguas residuales consume actualmente una quinta parte del carbón activado y se utiliza en combinación con otros tratamientos avanzados de depuración de aguas [136, 137-139].

Propiedades físicoquímicas y estructurales del carbón activado.

El carbón activado se define como un material carbonoso no grafitizable, constituido por un conjunto irregular y generalmente desordenado de capas de carbono, de modo que los huecos entre dichas capas constituyen la porosidad. La estructura cristalina de un carbón activado difiere bastante de la de un cristal de grafito; para éste, la distancia entre los planos cristalinos es de 3,35 Å, mientras que el carbón activado presenta una estructura más desordenada -denominada turbostrática-, con distancias entre planos superiores a las del grafito. Como consecuencia, los carbones activados poseen una estructura porosa interna altamente desarrollada y, al mismo tiempo, accesible para los procesos de adsorción. La porosidad, superficie específica y dimensiones de los poros dependen del precursor y de las condiciones de síntesis (carbonización y activación) utilizadas [137-138].

Los tamaños de los poros se clasifican de acuerdo a su comportamiento en los procesos de adsorción y en función de sus dimensiones, como microporos (diámetro < 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (diámetro > 50 nm) [140]. Asimismo, los microporos pueden ser clasificados como ultramicroporos (diámetro < 0,7 nm), microporos (0,7-1,4 nm) y supermicroporos (1,4-3,2 nm).

Los microporos del carbón activado, donde tiene lugar en gran medida la adsorción, presentan forma de espacio bidimensional entre dos planos cristalinos paralelos, lo que se conoce habitualmente como forma de rendija, permitiendo un mejor empaquetamiento de las moléculas adsorbidas que en el caso de los poros cilíndricos, propios de otros adsorbentes.

La superficie del carbón activado generalmente contiene diferentes complejos oxigenados, procedentes de los precursores empleados en su fabricación, así como de la quimisorción de oxígeno que transcurre durante los procesos de activación del material, dando lugar, por sí solo o combinado con el hidrógeno, a la mayoría de los grupos funcionales que determinan la química superficial (Fig. 2.6).

Esto es debido, fundamentalmente, a la tendencia de la mayoría de los materiales de carbono a oxidarse incluso a temperatura ambiente, incorporando dichas funcionalidades oxigenadas, que pueden darse fundamentalmente en cuatro formas diferentes de óxidos ácidos superficiales, esto es, ácidos carboxílicos fuertes y débiles, grupos fenólicos, quinónicos y carbonilos. Además de oxígeno, la incorporación de funcionalidades nitrogenadas, de azufre, fósforo, etc. es frecuente en carbones activados, con objeto de obtener adsorbentes específicos y selectivos de algunas sustancias [141-142].

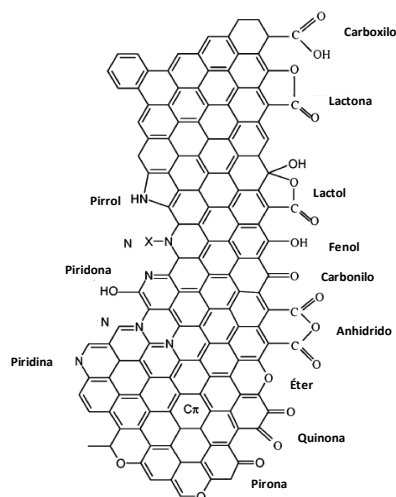


Fig. 2.6. Principales grupos superficiales presentes en la estructura del carbón activado.

Asimismo, una faceta importante de los materiales carbonosos es su naturaleza anfótera; es decir, coexisten en su superficie grupos de carácter tanto ácido como básico, por lo que el comportamiento global del material dependerá de la concentración de los mismos.

Rutas de síntesis.

Prácticamente cualquier sustancia con un elevado contenido en carbono puede utilizarse como precursor de un adsorbente carbonoso, si bien hoy en día la mayor parte de la producción mundial industrial se obtiene a partir de unos pocos precursores, fundamentalmente carbón mineral y determinada biomasa. En función de la naturaleza del precursor, los carbones activados se clasifican por su origen vegetal (obtenidos a partir de huesos, cáscaras y cortezas de frutas, maderas duras y blandas, serrín, etc.) u origen mineral (antracitas, turbas, hullas, ligninas, lignitos, coques, breas, etc.

empleados como precursores). La elección del precursor atiende fundamentalmente a su disponibilidad, precio y pureza.

La preparación del carbón activado consta de dos etapas diferenciadas: una primera de carbonización del material de partida seguida de otra de activación (apertura de poros) del material carbonizado. La etapa de carbonización del material de partida comienza con una granulación de la materia prima y secado de la misma a unos 200 °C. La posterior carbonización implica la descomposición por pirólisis del producto secado, en condiciones de vacío y a una temperatura de 800 °C. El resultado de la pirólisis es un material compuesto por anillos hexagonales de átomos de carbono que forman estructuras planas, denominadas microcristales. Este material posee un área específica de tan sólo unos pocos metros cuadrados por gramo. La estructura porosa y la elevada área específica del carbón activado se producen en la etapa de activación, que convierte el coque procedente de la carbonización en un material que se constituye de un gran número de poros de diferentes formas y tamaños distribuidos al azar, sin una orientación preferente.

Los procesos de preparación de carbones activados se pueden dividir fundamentalmente en dos tipos, activación física y activación química, y generalmente se escogen en función del material de partida. Los procesos de activación física se llevan a cabo sometiendo al material carbonizado a temperaturas de entre 800 y 1100 °C en presencia de un gas oxidante tal como vapor de agua, dióxido de carbono o aire. En este caso, el gas reacciona con los átomos de carbono insaturados, formándose grupos funcionales en la superficie de las paredes del poro.

Por el contrario, la activación química, que suele utilizarse cuando el precursor es de origen leñoso, consiste en la impregnación del precursor empleando un agente deshidratante (H_3PO_4 , KOH , ZnCl_2 o H_2SO_4 , entre otros). Este proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 400 y 800 °C, que queda determinada por el agente químico utilizado y la concentración de éste [137-139].

El empleo de reacciones de policondensación de precursores poliméricos mediante la técnica sol-gel también permite obtener adsorbentes carbonosos con estructuras monolíticas y autocondensadas, que a menudo ofrecen propiedades mecánicas interesantes para aplicaciones determinadas [143-144]. Este tipo de procedimientos de síntesis permite ejercer un control exhaustivo de la porosidad de los adsorbentes carbonosos que se obtienen, lo que resulta difícil a partir de los métodos tradicionales de síntesis por activación física y/o química.

Como ya se ha apuntado, las propiedades adsorbentes de los carbones activados están condicionadas en gran medida por su naturaleza química; por este motivo, es bastante habitual someter al adsorbente a tratamientos adicionales, generalmente post-

síntesis, para modificar parcialmente su superficie. Para la incorporación de grupos superficiales oxigenados, se suelen emplear tratamientos de oxidación con aire, ácido nítrico o peróxido de hidrógeno. En cambio, los tratamientos en atmósfera inerte o hidrógeno a alta temperatura consiguen reducir total o parcialmente los grupos superficiales del adsorbente carbonoso. A efectos de consideración práctica, existen fundamentalmente tres formas de presentar el carbón activado, granular (CAG), en polvo (CAP) y en forma de fibras o telas (Tabla 2.9).

Tabla 2.9. Tipos de carbones activados.

Carbón Activado Granular (CAG)	Carbón Activado en Polvo (CAP)	Tela o fibras de carbón
Partículas de forma irregular con tamaño comprendido entre 0,2 y 5mm . Este tipo de carbón es uno de los más empleados, usándose tanto en fase gas como líquida.	Se trata de carbón pulverizado con tamaño generalmente inferior a 0,177 mm , de acuerdo a la Norma ASTM D5158. Se usa fundamentalmente para aplicaciones en fase líquida, sobre todo, en el tratamiento de aguas residuales.	Conducen a una elevada velocidad de adsorción, debido a la disposición de sus macroporos en la superficie de la fibra, originando una menor resistencia al transporte de materia.

b. Nanotubos de carbono.

La estructura de los nanotubos de carbono es el resultado de enrollar una lámina de grafito, denominada grafeno, en la que los átomos de carbono mantienen una hibridación de tipo sp^2 . Los nanotubos se mantienen unidos mediante fuerzas de van der Waals y pueden llegar a tener entre 2 y 50 capas. Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en dos tipos diferentes según el número de capas que presenten: los nanotubos de carbono de capa múltiple (*MWCNTs*), que son aquellos formados por capas concéntricas, y los nanotubos de carbono de capa única (*SWCNTs*), que se puede describir como una capa bidimensional de grafito enrollada formando un cilindro de diámetro nanométrico. El interés de los nanotubos de carbono, principalmente de los *SWCNTs*, se centra fundamentalmente en las excepcionales propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas que presentan.

c. Nanofibras de carbono.

Otro de los materiales de carbono que se puede incluir dentro del grupo de los nanocarbons, aunque no son una nueva forma, son las nanofibras de carbono crecidas en fase vapor. La tendencia actual es considerar las nanofibras como materiales intermedios entre las fibras micrométricas (producidas por hilado) y los nanotubos.

Se han realizado numerosos estudios de adsorción sobre carbón activado relativos a la eliminación de contaminantes emergentes en disolución acuosa (en aguas residuales industriales y urbanas), algunos de los cuales se muestran en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10. Referencias bibliográficas sobre estudios de adsorción de contaminantes emergentes empleando carbón activado.

Contaminante	Tipo de carbón activado	Superficie específica (m ² .g ⁻¹)	Capacidad de adsorción (mg.g ⁻¹)	Referencia
Ácido salicílico	Filtrisorb F-400	1050	300	[145]
Ibuprofeno	Preparados a partir de corcho y madera	891	120	[146]
		1426	250	[147]
Levodopa	Preparado a partir de cáscara de coco	1175	350	[148]
Nonilfenol	Filtrisorb 300 (ChemvironCarbon UK)	1000	20	[149]
Amoxicilina	NORIT 0,8 Supra	1093	120	[150]
Diazinon	Comercial de tipo mesoporoso	1029	100	[151]
Acetaminofeno	Preparados a partir de corcho, huesos de aceituna y PET	891	200	[152]
		866	200	
		1071	85	
Triclosan	Granular (DC Chemical)	738,8	28	[153]
Trimetoprim	En polvo y granular (James Cumming&Sons, Australia)	882	240	[154]
		1112	150	
Ácido clofibrico	Preparados a partir de corcho, cáscara de coco y madera	891	140	[155]
		907	250	
		758	175	

Tabla 2.10. Referencias bibliográficas sobre estudios de adsorción de contaminantes emergentes empleando carbón activado (Continuación).

Contaminante	Tipo de carbón activado	Superficie específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Capacidad de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Referencia
Bisfenol A	Comerciales	1225	100	[156]
	(Sorbo-Norit y Merck) y preparado a partir de cáscara de almendra	1084	260	
		1216	190	

5.5. Adsorción en lecho fijo. Curvas de rotura.

Si un fluido con una concentración C_0 de adsorbato se alimenta con un cierto caudal a un lecho de adsorbente fresco o regenerado, el adsorbato comienza a ser retenido por el adsorbente en la zona de entrada, estando el proceso controlado por las velocidades de transferencia externa y de difusión en los poros. Existe así una zona del lecho donde se va produciendo la adsorción en la que la concentración de adsorbato retenido se va incrementando en cada sección del lecho con el tiempo de operación [157].

Transcurrido un cierto tiempo, el adsorbente próximo a la entrada del lecho queda saturado y se encuentra en equilibrio con el adsorbato en disolución. En la zona más alejada del lecho el adsorbente se encuentra aún fresco, ya que el frente de adsorción todavía no ha llegado a esta zona del mismo. De este modo, en un instante del proceso de adsorción, el lecho presenta fundamentalmente tres zonas diferenciadas (Figura 2.7).

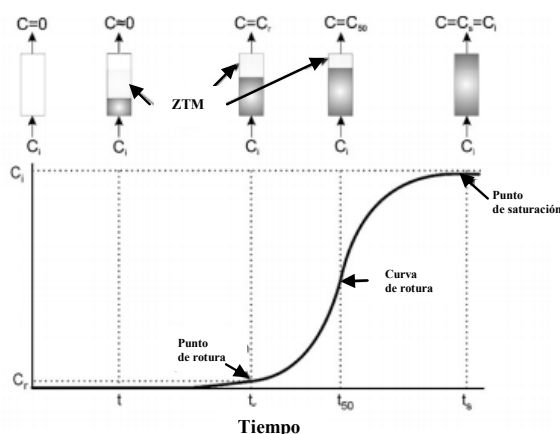


Fig. 2.7. Zonas desarrolladas en un lecho de adsorción.

Zona saturada: No se produce adsorción. La concentración de la disolución se mantiene igual a la del alimento, C_0 , y el adsorbente tiene una concentración de adsorbato que está en equilibrio con C_0 .

Zona de adsorción o de transferencia de materia (ZTM): Es la zona donde se produce el proceso de adsorción; en ella el adsorbente está parcialmente saturado, decreciendo las concentraciones en la disolución y en el sólido a medida que se avanza a lo largo del lecho.

Zona de adsorbente virgen: Zona situada al final del lecho, que aún no ha sido alcanzada por el frente de adsorción.

En la Figura 2.7 se muestra asimismo la variación del cociente $(C/C_0)_{Z=L}$ con el tiempo de operación, que constituye la denominada curva de rotura del lecho. La curva de rotura presenta habitualmente una forma sigmoidea más o menos simétrica. A diferencia de los conceptos de equilibrio, la adsorción en dinámico representa la evolución en el tiempo de los procesos de adsorción que tienen lugar habitualmente en los adsorbedores industriales.

El tiempo para el que empieza a salir del lecho una concentración significativa de adsorbible, usualmente $C/C_0 = 0,05-0,10$, se denomina tiempo de rotura. Este tiempo define el final de la etapa de adsorción en la operación de un lecho, debiendo procederse a la regeneración del adsorbente o a su sustitución para iniciar un nuevo ciclo. Para $(C/C_0)_{Z=L} = 1$ se alcanza el tiempo de saturación, momento en el que todo el lecho se encuentra saturado y la concentración de adsorbato se encuentra en equilibrio con la disolución alimento.

En una situación ideal, suponiendo que las transferencias de materia externa e interna en el lecho ocurrieran a velocidades muy elevadas, la longitud de la zona de transferencia de materia debería ser próxima a cero. En estas condiciones, el tiempo de rotura coincidiría con el tiempo de saturación. Sin embargo, evidentemente en la realidad la forma de las curvas de rotura se desvía de la situación ideal mencionada. Esto es debido a la existencia de una zona de transferencia de materia y a la pendiente de las curvas de rotura, que depende, principalmente, del equilibrio de adsorción y de las limitaciones a la transferencia de materia (transferencia de materia externa y difusión en los poros). En general, si el transporte de materia en la superficie interna del adsorbente es lento, se obtendrán curvas de rotura de menor pendiente, es decir, con mayor desviación respecto de la idealidad. En este caso, la capacidad de adsorción hasta rotura difiere en mayor medida de la obtenida a saturación, de manera que existe un porcentaje elevado de lecho no usado [158].

Asimismo, las variables de operación como tipo de adsorbente, tamaño de partícula, longitud de lecho, tiempo de contacto, concentración de adsorbato, caudal volumétrico, tipo de condición de equilibrio, modo de operación, etc. influyen de forma significativa en el perfil de concentración en el interior del lecho y, por tanto, en la forma de la curva de rotura.

Las curvas de rotura se emplean para realizar el diseño de columnas de adsorción en lecho fijo para su aplicación a escala piloto e industrial. La forma de estas curvas es característica de cada componente y del comportamiento específico de cada proceso de adsorción. Por tanto, la forma más segura de diseñar un sistema de adsorción con carbón en columnas es llevar a cabo ensayos a escala semipiloto bajo condiciones similares a las de operación a escala real.

Por tanto, en las operaciones en lecho fijo a escala laboratorio se pueden obtener curvas de rotura de diversa forma, presentando valores de parámetros de transferencia de materia que necesitan ser estimados y optimizados. Debido al hecho de que la determinación experimental de curvas de rotura a diferentes condiciones es un trabajo altamente costoso en términos económicos y de consumo de tiempo, habitualmente se recurre al desarrollo de modelos matemáticos para predecir el proceso de adsorción en lecho fijo. Algunos de los modelos más utilizados, cuya información se detallará en sucesivos Capítulos, se resumen en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11. Modelos matemáticos de adsorción en dinámico.

Modelo	Ec. linealizada	Referencias bibliográficas
Adams-Bohart	$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K \cdot q_0 \cdot Z}{V_L} - K \cdot C_0 \cdot t \quad (2.16)$	[159]
Wolborska	$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{\beta \cdot C_0}{N_0} \cdot t - \frac{\beta \cdot Z}{U} \quad (2.17)$	[160]
Thomas	$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_T \cdot q_0 \cdot m}{Q} - k_T \cdot C_0 \cdot t \quad (2.18)$	[161]
Yoon and Nelson	$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_{YN} \cdot t - \tau \cdot K_{YN} \quad (2.19)$	[162]
Clark	$\ln\left[\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1\right] = -r \cdot t + \ln A \quad (2.20)$	[163]

5.6. Regeneración de adsorbentes saturados.

En este apartado trataremos sobre las técnicas de regeneración de los adsorbentes saturados más empleadas, centrándonos en el carbón activado, que es uno de los más empleados y el que se ha estudiado con mayor profundidad en este trabajo.

El fundamento teórico de la regeneración del carbón activado está basado en el proceso de desorción del contaminante adsorbido. Siendo la adsorción, en general, un proceso favorecido por la disminución de la temperatura, se va a tratar de lograr la

desorción de las sustancias adsorbidas mediante un aumento de la temperatura. Otros procesos están basados en la reducción de los contaminantes mediante descomposición térmica, degradación biológica, oxidación, etc. Los métodos más utilizados en la regeneración del carbón activado son el tratamiento térmico, la oxidación húmeda, el tratamiento biológico y la extracción con disolventes. Estas tecnologías se describen con mayor profundidad en la Tabla 2.12.

Tabla 2.12. Tecnologías de regeneración del carbón activado.

Proceso	Descripción	Ventajas	Desventajas	Referencia
Térmico	Se calienta con una corriente de gas en un horno tipo chimenea a una temperatura entre 850-1000 °C.	Para fase gas o líquida. Especies fuertemente adsorbidas. Recuperación de sustancias en alta concentración.	Elevado coste. Altas temperaturas: no puede llevarse a cabo <i>in situ</i> . No es útil en ciclos rápidos de adsorción-desorción. Pérdida de capacidad entre ciclos.	[164]
Oxidación húmeda	Regeneración a alta temperatura (150-200 °C) y presión (10-50 bar) en presencia de aire, que transcurre a través de un mecanismo de radicales libres.	No se producen emisiones de partículas. Proceso autosostenido. Coste inferior al de la regeneración térmica.	Pérdidas de masa ocasionadas por la oxidación del propio carbón. Alteraciones químicas en la superficie del material (aumento del contenido en oxígeno).	[165]
Biológico	Alojamiento de bacterias en los macroporos del carbón activado.	Mayor tiempo de vida del carbón activado. Mayor eficacia en la reducción de materia orgánica.	La actividad biológica descontrolada da lugar a una superproducción de biomasa, y es necesaria una fuerte desinfección posterior.	[166]
Extracción con disolvente	Desplazamiento de la sustancia adsorbida mediante una corriente líquida o gaseosa.	Ciclos rápidos. Sólo se produce pérdida de capacidad en los primeros ciclos.	No hay destrucción del contaminante. Elección difícil del disolvente adecuado. Los disolventes suelen ser caros y tóxicos/nocivos.	[164]

El tratamiento biológico no puede emplearse cuando los contaminantes se encuentran en niveles tóxicos para los lodos activos o cuando se trata de sustancias no biodegradables. La extracción con disolventes no es económicamente viable a menos que el compuesto adsorbido presente un alto valor añadido.

El carbón regenerado va a presentar, en general, un contenido inorgánico (oxígeno, hidrógeno y nitrógeno) más alto, mayor área superficial y tamaño de partícula más pequeño y mayor densidad real que el carbón virgen. Así, para paliar las desventajas ofrecidas por los tratamientos térmicos y biológicos en la regeneración del carbón activado se han desarrollado nuevas tecnologías, como son la regeneración con vapor de agua, la oxidación catalítica y la calefacción por microondas.

El proceso de regeneración con vapor de agua es un tratamiento intermedio entre el tratamiento térmico y la extracción con disolvente. En este caso, se hace pasar una corriente de agua a elevada temperatura a través del lecho de carbón activado. El agua a elevada temperatura tiene excelentes propiedades como disolvente, además la temperatura de operación es relativamente baja comparada con la empleada en la regeneración térmica, de manera que la estructura del carbón y sus propiedades se van a ver poco afectadas.

En la regeneración mediante oxidación catalítica, el carbón activado se modifica empleando óxidos de metales activos catalíticamente. La temperatura del aire en este proceso es relativamente baja, 240-300 °C, permitiendo llevar a cabo la regeneración *in situ* y en unidades pequeñas, haciendo más económico el proceso. Se espera que sean posibles un gran número de ciclos de adsorción-desorción sin pérdida de capacidad. Sin embargo, debido a la impregnación del sólido con óxidos, se puede producir la lixiviación de metales y presencia de éstos en los efluentes.

Asimismo, frente a la técnica de extracción con disolvente, se está desarrollando la extracción con fluidos supercríticos, preferentemente dióxido de carbono ($T_c = 31,1\text{ °C}$), debido a las excelentes propiedades de solubilidad y difusividad que este fluido presenta. Esta técnica no origina residuos de disolvente, pudiéndose recuperar en su totalidad, y se ha observado que no disminuye la capacidad de adsorción del carbón activado a lo largo de los ciclos. Sin embargo, este proceso presenta ciertas desventajas, fundamentalmente centradas en los elevados costes que requiere la utilización de dióxido de carbono en estado supercrítico [167].

6. Bibliografía.

- [1] M. Petrovic, S. Gonzales, D. Barcelo, “Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water”, *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 685-696.
- [2] S. Castiglioni, R. Bagnati, D. Calamari, R. Fanelli, E. Zuccato, “A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters”, *J. Chromatogr. A* 1092 (2005) 206-215.

- [3] M. Gros, M. Petrovic, D. Barceló, "Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review", *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 941-952.
- [4] M.J. Gómez, M.J. Martínez Bueno, S. Lacorte, A.R. Fernández-Alba, A. Agüera, "Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast", *Chemosphere* 66 (2007) 993-1002.
- [5] M.J.M. Bueno, M.D. Hernando, S. Herrera, M.J. Gómez, A.R. Fernández-Alba, I. Bustamante, E. García-Calvo, "Pilot survey of chemical contaminants industrial and human activities in river waters of Spain", *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90 (2010) 321-343.
- [6] T. Heberer, K. Reddersen, A. Mechlinski, "From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas", *Water Sci. Technol.* 46 (2002) 81-88.
- [7] D. Barceló, "Emerging pollutants in water analysis", *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) xiv-xvi.
- [8] C.G. Daughton, "Non-regulated water contaminants: emerging research", *Environ. Impact Asses.* 24 (2004) 711-732.
- [9] D. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, "Pharmaceuticals, Hormones, and other Organic Wastewater Contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance", *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202-1211.
- [10] R. Loos, G. Locoro, S. Contini, "Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis", *Water Res.* 44 (2010) 2325-2335.
- [11] D. Ashton, M. Hilton, K.V. Thomas, "Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom", *Sci. Total Environ.* 333 (2004) 167-184.
- [12] A.M. Becker, S. Gerstmann, H. Frank, "Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution", *Chemosphere* 72 (2008) 115-121.

- [13] S. Mompelat, B. LeBot, O. Thomas, "Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water", *Environ. Int.* 35 (2009) 803-814.
- [14] J.L. Oaks, M. Gilbert, M.Z. Virani, R.T. Watson, C.U. Meteyer, B.A. Rideout, "Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan", *Nature* 427 (2004) 630-633.
- [15] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, "Review, Ecotoxicology of human pharmaceuticals", *Aquat. Toxicol.* 76 (2006) 122-159.
- [16] P. Darbre, P. Harvey, "Paraben esters: review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks", *J. Appl. Toxicol.* 28 (2008) 561-578.
- [17] B. Halling-Sorensen, S.N. Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lützhof, S.E. Jorgensen, "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review", *Chemosphere* 36 (1998) 357-393.
- [18] T. Heberer, "Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data", *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 5-17.
- [19] J.W. Birkett, J.N. Lester, "Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes", Ed. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 2003.
- [20] M. Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, "Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment", *Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 991-1007.
- [21] L.R. Goldman, "Linking research and policy to ensure children's environmental health", *Environ. Health Perspect.* 106 (1998) 857-862.
- [22] Organización Mundial de la Salud (OMS), Organización Panamericana de la Salud (OPS), División Salud y Ambiente. Plaguicidas y salud en las Américas, Washington: OMS/OPS, 1993.
- [23] D.K. Kolpin, D.J. Schnoebelen, E.M. Thurman, "Degradates provide insight to spatial and temporal trends of herbicides in ground water", *Ground Water* 42 (2004) 601-608.

- [24] D.J. Lapworth, D.C. Gooddy, "Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England", *Environ. Pollut.* 144 (2006) 1031-1044.
- [25] C.J. Sinclair, W. Van Beinum, C. Adams, R. Bevan, L. Levy, S. Parsons, E. Goslan, G. Baumann, "A desk study on pesticide metabolites, degradation and reaction products to inform the Inspectorate's position on monitoring requirements", Final Report for Drinking Water Inspectorate. Food and Environment Research Agency, 2010.
- [26] S.A. Parsons, A.B.A. Boxall, C.J. Sinclair, C. Ramwell, "Pesticide degradates of concern to the drinking water community", AWWA Research Foundation, Denver, 2008.
- [27] E. Mallat, D. Barceló, "Analysis and degradation study of glyphosate and of aminomethylphosphonic acid in natural waters by means of polymeric and ion-exchange solid-phase extraction columns followed by ion chromatography-post-column derivatization with fluorescence detection", *J. Chromatogr. A* 823 (1998) 129-136.
- [28] M.C.O. Santos, S. Rosso, S. Siciliano, A. Zerbini, E. Zampirolli, A. Vicente, F. Alvarenga, "Behavioral observations of the marine tucuxi dolphin (*Sotalia fluviatilis*) in Sao Paulo estuarine waters, Southeastern Brazil", *Aquat. Mamm.* 26(2000) 260-267.
- [29] K. Martínez, D. Barceló, "Determination of antifouling pesticides and their degradation products in marine sediments by means of ultrasonic extraction and HPLC-APCI-MS", *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 940-945.
- [30] M.V. Shankar, S. Nélieu, L. Kerhoas, J. Einhorn, "Natural sunlight NO₃/NO₂-induced photo-degradation of phenylurea herbicides in water", *Chemosphere* 71 (2008) 1461-1468.
- [31] K. Kümmerer, "Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I", *Chemosphere* 75 (2009) 417-434.
- [32] K. Kümmerer, "Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks", Ed. Springer-Verlag, 1^a Ed., 2001, Heidelberg, Berlin.
- [33] T.A. Ternes, A. Joss, "Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management", Ed. Thomas A. Ternes and Adriano Joss, IWA Publishing, 2006.

- [34] P.K. Jjemba, "Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care product in the environment", *Ecotox. Environ. Safe.* 63 (2006) 113-130.
- [35] J. Lienert, T. Bürki, B.I. Escher, "Reducing micropollutants with source control: substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine", *Water Sci. Technol.* 56 (2007) 87-96.
- [36] J.B. Ellis, "Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters", *Environ. Pollut.* 144 (2006) 184-189.
- [37] K. Choi, Y. Kim, J. Park, C.K. Park, M.Y. Kim, H. S.Kim, P. Kim, "Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea", *Sci. Total Environ.* 405 (2008) 120-128.
- [38] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas, "Pharmaceuticals in STP effluents and their photodegradation in aquatic environment", *Chemosphere* 50 (2003) 1319-1330.
- [39] D. Bendz, N.A. Paxéus, T.R. Ginn, F.J. Loge, "Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hörje River in Sweden", *J. Hazard. Mater.* 122 (2003) 195-204.
- [40] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, "The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters", *Water Res.* 43 (2009) 363-380.
- [41] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M. Liompart, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gomez, T. Ternes, "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant", *Water Res.* 38 (2004) 2918-2926.
- [42] S. Baumgarten, H.F. Schroder, C. Charwath, M. Lange, S. Beier, J. Pinnekamp, "Evaluation of advanced treatment technologies for the elimination of pharmaceutical compounds", *Water Sci. Technol.* 56 (2007) 1-8.
- [43] S. Castiglioni, R. Bagnati, R. Fanelli, F. Pomati, D. Calamari, E. Zuccato, "Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy", *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 357-363.
- [44] C.M. Coetsier, S. Spinelli, L. Lin, B. Roig, E. Touraud, "Discharge of pharmaceutical products (PPs) through a conventional biological sewage treatment plant: MECs vs PECs?", *Environ. Int.* 35 (2009) 787-792.

- [45] A.L. Foster, "Occurrence and fate of endocrine disruptors through the San Marco Wastewater treatment plant", Thesis of Master of Science, Texas State University, 2007.
- [46] J. Radjenovic, M. Petrovic, D. Barceló, "Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor" *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1365-1377.
- [47] P.H. Roberts, K.V. Thomas, "The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment", *Sci. Total Environ.* 356 (2006) 1-3.
- [48] A. Rodríguez, I. Muñoz, J.A. Perdígón-Melón, J.B. Carbajo, M.J. Martínez, A.R. Fernández-Alba, E. García-Calvo, R. Rosal, "Environmental optimization of continuous flow ozonation for urban wastewater reclamation", *Sci. Total Environ.* 437 (2012) 68-75.
- [49] J.T. Yu, E.J. Bouwer, M. Coelhan, "Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent", *Agr. Water Manage.* 86 (2006) 72-80.
- [50] R. Rosal, M.S. Gonzalo, K. Boltes, P. Letón, J.J. Vaquero, E. García-Calvo, "Identification of intermediates and assessment of ecotoxicity in the oxidation products generated during the ozonation of clofibric acid", *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1061-1068.
- [51] F. Conti, D. Cottica, S. Negri, A. Perissi, S. Stella, "Pharmaceuticals removal from urban wastewater by means of biological and physical-chemical treatments in full scaleplants", *Proc. VI EWRA International Symposium, Water Engineering and Management in a Changing Environment*, Catania, June 29-July 2; 2011.
- [52] R. Reif, S. Suárez, F. Omil, J.L. Lema, "Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage", *Desalination* 221 (2008) 511-517.
- [53] A.C. Alder, C. Schaffner, M. Majewsky, J. Klasmeier, K. Fenner, "Fate of β -blocker human pharmaceuticals in surface water: comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland", *Water Res.* 44 (2010) 936-948.
- [54] M. Maurer, B.I. Escher, P. Richle, C. Schaffner, A.C. Alder, "Elimination of β -blockers in sewage treatment plants", *Water Res.* 41 (2007) 1614-1622.

- [55] N. Kreuzinger, M. Clara, B. Srenn, H. Kroiss, "Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater", *Water Sci. Technol.* 50 (2004) 149-156.
- [56] K. Choi, Y. Kim, J. Park, C.K. Park, M. Kim, H.S. Kim, P. Kim, "Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea", *Sci. Total Environ.* 405 (2008) 120-128.
- [57] A. Carucci, G. Cappai, M. Piredda, "Biodegradability and toxicity of pharmaceuticals in biological wastewater treatment plants", *J. Environ. Sci. Heal. A* 41 (2006) 1831-1842.
- [58] H. Andersen, H. Siegrist, B.H. Sørensen, T.A. Ternes, "Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant", *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4021-4026.
- [59] A. Joss, H. Andersen, T. Ternes, P.R. Richle, H. Siegrist, "Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization", *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3047-3055.
- [60] S. Kim, J. Cho, I. Kim, B. Vanderford, S. Snyder, "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and wastewaters", *Water Res.* 41 (2007) 1013-1021.
- [61] M.J. Gómez, M.J. Martinez Bueno, S. Lacorte, A.R. Fernandez-Alba, A. Agüera, "Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in sewage treatment plant located on the Mediterranean coast", *Chemosphere* 66 (2007) 993-1002.
- [62] A. Joss, E. Keller, A. Alder, A. Göbel, C. Mcardell, T. Ternes, H. Siegrist, "Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment", *Water Res.* 39 (2005) 3139-3152.
- [63] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, E. Zambello, "Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review", *Sci. Total Environ.* 429 (2012) 123-155.
- [64] D. Calamari, E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, R. Fanelli, "Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in Northern Italy", *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1241-1248.

- [65] D. Fatta-Kassinos, S. Meric, A. Nikolaou, "Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research", *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 251-275.
- [66] A.L. Spongberg, J.D. Witter, J. Acuna, J. Vargas, M. Murillo, G. Umana, E. Gómez, G. Perez, "Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters", *Water Res.* 45 (2011) 6709-6717.
- [67] T.A. Ternes, "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers", *Water Res.* 32 (1998) 3245-3260.
- [68] A. Gulkowska, H.W. Leung, M.K. So, S. Taniyasu, N. Yamashita, L.W.Y. Yeung, B.J. Richardson, J.P. Giesy, L. Paul, "Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China", *Water Res.* 42 (2008) 395-403.
- [69] M.D. Hernando, M. Mezcua, A.R. Fernandez-Alba, D. Barceló, "Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments", *Talanta* 69 (2006) 334-342.
- [70] T. Heberer, "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data", *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 5-17.
- [71] M. Bedner, W.A. Maccrehan, "Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine", *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 516-522.
- [72] M. Leclercq, O. Mathieu, E. Gomez, C. Cassellas, H. Fenet, D. Hillaire-Buys, "Presence and fate of carbamazepine, oxcarbazepine, and seven of their metabolites at wastewater treatment plants", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 56 (2009) 408-415.
- [73] S.Z. Rahman, R.A. Khan, V. Gupta, M. Uddin, "Pharmaco environmentology: a component of pharmaco vigilance", *Environ. Health.* 6 (2007) 1-3.
- [74] B. Quinn, F. Gagné, C. Blaise, "Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarians, *Hydra attenuate*", *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 1072-1079.
- [75] R. Triebkorn, H. Casper, A. Heyd, R. Eikemper, H.R. Köhler, J. Schwaiger, "Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part II:

Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)", *Aquat. Toxicol.* 68 (2004) 151-166.

[76] B. Ferrari, N. Paxéus, R. Lo Giudice, A. Pollio, J. Garric, "Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac", *Ecotox. Environ. Safe.* 55 (2003) 359-370.

[77] B. Quinn, F. Gagné, C. Blaise, "An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarians, *Hydra attenuate*" *Sci. Total Environ.* 389 (2008) 306-314.

[78] C. Mimeault, A.J Woodhouse, X.S. Miao, C.D. Metcalfe, T.W. Moon, V.L. Trudeau, "The human lipid regulator, gemfibrozil bioconcentrates and reduces testosterone in the goldfish, *Carassius auratus*", *Aquat. Toxicol.* 73 (2005) 44-54.

[79] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, R.D. Negele, "Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac, part 1: Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout", *Aquat. Toxicol.* 68 (2004) 405-410.

[80] J. Brown, N. Paxéus, L. Förlin, D.G. Larsson, "Variations in bioconcentration of human pharmaceuticals from sewage effluents into fish blood plasma", *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 24 (2007) 267-274.

[81] M. Isidori, M. Bellotta, M. Cangiano, A. Parrella, "Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment", *Environ. Int.* 35 (2009) 826-829.

[82] M.M. Schultz, D.F. Barofsky, J.A. Field, "Fluorinated Alkyl Surfactants", *Environ. Eng. Sci.* 20 (2003) 487-501.

[83] I. González-Mariño, J.B. Quintana, I. Rodríguez, M. González-Díez, R. Cela, "Screening and Selective Quantification of Illicit Drugs in Wastewater by Mixed-Mode Solid-Phase Extraction and Quadrupole-Time-of-Flight Liquid Chromatography-Mass Spectrometry", *Anal. Chem.* 84 (2012) 1708-1717.

[84] Y. Valcárcel, F. Martínez, S. González-Alonso, Y. Segura, M. Catalá, R. Molina, J.C. Montero-Rubio, N. Mastroianni, M. López de Alda, C. Postigo, D. Barceló, "Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus River basin", *Environ. Intern.* 41 (2012) 35-43.

[85] T.P. Rogers-Grey, S. Jobling, S. Morris, C. Kelly, S. Kirby, A. Janbakhsh, J.E. Harries, M.J. Waldock, J.P. Sumpter, C.R. Tyler, "Long-term temporal changes in

the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish”, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1521-1528.

[86] E. Vulliet, C. Cren-Olive, M. Grenier-Loustalot, “Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters”, *Environ. Chem. Lett.* 9 (2011) 103-114.

[87] B. Ning, N. Graham, Y.P. Zhang, M. Nakonechny, M.G. El-Din, “Degradation of endocrine disrupting chemicals by ozone/AOPs”, *Ozone Sci. Eng.* 29 (2007) 153-176.

[88] R. Seiler, S.D. Zaugg, J.M. Thomas, D.L. Howcroft, “Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells”, *Ground Water* 37 (1999) 405-410.

[89] G. Teijon, L. Candela, K. Tamoh, A. Molina-Díaz, A.R. Fernández-Alba, “Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain)”, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 3584-3595.

[90] D.R. Van Stempvoort, J.W. Roy, S.J. Brown, G. Bickerton, “Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments”, *J. Hydrol.* 401 (2011) 126-133.

[91] P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barceló, “Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options”, *J. Hydrol.* 389 (2010) 416-428.

[92] C.I. Kosma, D.A. Lambropoulou, T.A. Albanis, “Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment”, *Sci. Total Environ.* 466-467 (2014) 421-438.

[93] R. Loos, R. Carvalho, D.C. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, B. Paracchini, M. Ghiani, T. Lettieri, L. Blaha, B. Jarosova, S. Voorspoels, K. Servaes, P. Haglund, J. Fick, R.H. Lindberg, D. Schwesig, B.M. Gawlik, “EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents”, *Water Res.* 47 (2013) 6475-6487.

[94] E. Godfrey, W.W. Woessner, M.J. Benotti, “Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, western Montana”, *Ground Water* 45 (2007) 263-271.

- [95] M. Rabiet, A. Togola, F. Brissaud, J.L. Seidel, H. Budzinski, F. Elbaz-Poulichet, "Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchment", *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5282-5288.
- [96] M. Farré, L. Kantiani, M. Petrovic, S. Pérez, D. Barceló, "Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques", *J. Chromatogr. A* 1259 (2012) 86-99.
- [97] P.Y. Kunz, K. Fent, "Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of in vivo and in vitro estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish", *Aquat. Toxicol.* 79 (2006) 305-324.
- [98] M. Ahel, W. Giger, C. Schaffner, "Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - II. Occurrence and transformation in rivers", *Water Res.* 28 (1994) 1143-1152.
- [99] L.S. Birnbaum, D.F. Staskal, "Brominated flame retardants: Cause for concern?", *Environ. Health Persp.* 112 (2004) 9-17.
- [100] J.L. Acero, F.J. Benitez, F. Teva, A.I. Leal, "Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration", *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 264-272.
- [101] J.L. Acero, F.J. Benitez, F.J. Real, F. Teva, "Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent", *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 1-8.
- [102] P.R. Gogate, A.B. Pandit, "A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions", *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 501-551.
- [103] L. Rodríguez-Prieto, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Agüera, G. Li Puma, S. Malato, "Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations", *J. Hazard. Mater.* 211 (2012) 131-137.
- [104] A.M. Deegan, B. Shaik, K. Nolan, K. Urell, M. Oelgemöller, J. Tobin, A. Morrissey, "Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies", *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 8 (2011) 649-666.

- [105] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal", *Desalination* 239 (2009) 229-246.
- [106] S. Suarez, J.M. Lema, F. Omil, "Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions", *Water Res.* 44 (2010) 3214-3224.
- [107] T.A. Ternes, A. Joss, H. Siegrist, "Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment", *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 392-399.
- [108] A. Rossner, S.A. Snyder, D.R.U. Knappe, "Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents", *Water Res.* 43 (2009) 3787-3796.
- [109] I. Tuñón, "Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea", http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf. Valencia. [acceso en 2014].
- [110] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [111] K.H. Tan, "Principles of soil chemistry", John Wiley & Sons, New York, N.Y., 1998.
- [112] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, "Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids", *J. Chem. Soc.* (1960) 3973-3993.
- [113] C. Hinz, "Description of sorption data with isotherm equations", *Geoderma* 99 (2001) 225-243.
- [114] S.R. Shukla, R.S. Pai, "Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust", *Sep. Purif. Technol.* 43 (2005) 1-8.
- [115] K. Vijayaraghavan, T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, "Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three parameter isotherm models", *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 304-308.
- [116] F. Haghseresht, G. Lu, "Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents", *Energy Fuels*, 12 (1998) 1100-1107.

- [117] A. Dabrowski, "Adsorption-from theory to practice", *Adv. Colloid Interface Sci.*, 93 (2001) 135-224.
- [118] L.M. Cotoruelo, M.D. Marqués, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez, T. Cordero, "Cationic dyes removal by multilayer adsorption on activated carbons from lignin", *J. Porous Mater.* 18 (2011) 693-702.
- [119] J.M. Gómez, M.D. Romero, T.M. Fernández, E. Díez, "Immobilization of β -glucosidase in fixed bed reactor and evaluation of the enzymatic activity", *Bioprocess Biosyst. Eng.* 35 (2012) 1399-1405.
- [120] V.L. Snoeyink, R.S. Summers, "Adsorption of organic compounds, in *Water Quality and Treatment*", 5th edn., McGraw-Hill, New York, NY, 1999.
- [121] H. Yuh-Shan, "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions", *Scientometrics* 59 (2004) 171-177.
- [122] X. Yang, B. Al-Duri, "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon", *J. Colloid Interf. Sci.* 287 (2005) 25-34.
- [123] M. Nadeem, A. Mahmood, S.A. Shahid, S.S. Shah, A.M. Khalid, G. McKay, "Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents", *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 604-613.
- [124] C. Aharoni, F.C. Tompkins, "Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation in *Advances in Catalysis*", Ed. D.D. Eley and B.W. Paul, Academic Press, 1970, 1-49.
- [125] C. Aharoni, S. Sideman, E. Hoffer, "Adsorption of phosphate ions by collodion-coated alumina", *J. Chem. Technol. Biot.* 29 (1979) 404-412.
- [126] M. Suzuki, "Adsorption Engineering", Elsevier, Tokyo, Japan, 1990.
- [127] A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa, "Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents", *Water Res.* 41 (2007) 1596-1602.
- [128] F. Ahnert, H.A. Arafat, N.G. Pinto, "A study of the influence of hydrophobicity of activated carbon on the adsorption equilibrium of aromatics in non-aqueous media", *Adsorption*, 9 (2003) 311-319.
- [129] N.P. Cheremisinoff, "Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies", Butterworth-Heinemann, Woburn, MA, USA, 2002.

- [130] Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Snyder, M. Esparza, "HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon" *Water Res.* 37 (2003) 3530-3537.
- [131] A.H. El-Sheikh, A.P. Newman, H.K. Al Daffae, S. Phull, N. Creswell, "Characterisation of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71 (2004) 151-164.
- [132] S. Onal, S. Hamarat Baysal, G. Ozdemir, "Studies on the applicability of alginate-entrapped *Chryseomonas luteola* TEM 05 for heavy metal adsorption", *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 417-420.
- [133] Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Snyder, "Adsorption of H-3-labeled 17-beta estradiol on powdered activated carbon", *Water Air Soil Pollut.* 166 (2005) 343-351.
- [134] F. Saravia, F.H. Frimmel, "Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals", *Desalination* 224 (2008) 168-171.
- [135] A.S. Özcan, B. Erdem, A. Özcan, "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 266 (2005) 73-81.
- [136] Informe Roskill. Activated Carbon: Global Industry Markets and Outlook, 9th Ed. 2013;<http://www.roskill.com/reports/industrial-minerals/activated-carbon/?searchterm=activatedcarbon>)
- [137] H. Marsh, F. Rodríguez Reinoso, "Activated Carbon", Ed. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [138] J.M.D. Tascón, "Novel Carbon Adsorbents", Ed. Elsevier, Amsterdam, 2012.
- [130] F. Rodríguez Reinoso, "Introduction to Carbon Technologies", Ed. H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodríguez Reinoso, Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1997, p. 35.
- [140] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Ed. Academic Press, New York, 1982.
- [141] T.J. Bandosz, C.O. Ania, "Activated carbon surfaces in environmental remediations", Ed. Elsevier, New York, 2006, Cap. 4, p. 159-230.

- [142] H.P. Boehm, "Advances in Catalysis", Ed. D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz, Academic Press, New York, 1966, p. 179.
- [143] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, "Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels", *Adv. Mater.* 15 (2003) 101-114.
- [144] N. Job, A. Thery, R. Pirard, R. Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, "Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials", *Carbon* 43 (2005) 2481-2494.
- [145] M. Otero, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, "Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal", *React. Funct. Polym.* 60 (2004) 203-213.
- [146] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, A.P. Carvalho, "Activated carbons for the adsorption of ibuprofen", *Carbon* 45 (2007) 1979-1988.
- [147] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, J.B. Parra, A.P. Carvalho, C.O. Ania, "Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure", *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 1720-1726.
- [148] I. Quesada-Peñate, C. Julcour-Lebigue, U.J. Jáuregui-Haza, A.M. Wilhelm, H. Delmas, "Comparative adsorption of levodopa from aqueous solution on different activated carbons", *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 183-188.
- [149] T. Tanghe, W. Verstraete, "Adsorption of nonylphenol onto granular activated carbon", *Water Air Soil Poll.* 131 (2001) 61-72.
- [150] E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, "Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics", *Water Res.* 43 (2009) 2419-2430.
- [151] S.P. Moussavi, M.H. Ehrampoush, A.H. Mahvi, M. Ahmadian, S. Ahimi, "Adsorption of humic acid from aqueous solution on single-walled carbon nanotubes", *Asian J. Chem.* 25 (2013) 5319-5324.
- [152] I. Cabrita, B. Ruiz, A.S. Mestre, I.M. Fonseca, A.P. Carvalho, C.O. Ania, "Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues", *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 249-255.
- [153] S. Behera, S. Kar, R.C. Mohanty, R.C. Ray, "Comparative study of bio-ethanol production from mahula (*Madhuca latifolia* L.) flowers by *Saccharomyces*

cerevisiae cells immobilized in agar agar and Ca-alginate matrices”, Appl. Energy 87 (2010) 96-100.

[154] S.H. Kim, H.K. Shon, H.H. Ngo, “Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon”, J. Ind. Eng. Chem. 16 (2010) 344-349.

[155] A.S. Mestre, M.L. Pinto, J. Pires, J.M.F. Nogueira, A.P. Carvalho, “Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons”, Carbon 48 (2010) 972-980.

[156] I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, F.J. Vegas Fernandez, “Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effect of carbon characteristics and solution chemistry”, Env. Sci. Technol. 39 (2005) 6246-6250.

[157] W.L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriot, “Unit Operations of Chemical Engineering”, 7th Ed., McGraw-Hill, Chemical Engineering Series, Boston, 2005.

[158] R. Sharma, B. Singh, “Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using modified rice straw in a fixed bed column”, Bioresource Technol. 146 (2013) 519-524.

[159] G.S. Bohart, E.Q. Adams, “Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine”, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) 523-544.

[160] A. Wolborska, “Adsorption on activated carbon of para-nitrophenol from aqueous-solution”, Water Res. 23 (1989) 85-91.

[161] H.C. Thomas, “Heterogeneous ion exchange in a flowing system”, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1664-1666.

[162] Y.H. Yoon, J.H. Nelson, “Application of gas-adsorption kinetics. 1. A theoretical-model for respirator cartridge service life”, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45 (1984) 509-516.

[163] R.M. Clark, “Evaluating the cost and performance of field-scale antigranulocytes activated carbon systems”, Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 573-580.

[164] D.M. Ruthven, “Principles of adsorption and adsorption processes”, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1984.

[165] B.B. Pruden, H. Le, "Wet air oxidation of soluble components in waste water", Can. J. Chem. Eng. 54 (1976) 319-325.

[166] M. Scholz, R.J. Martin, "Ecological equilibrium on biological activated carbon", Water Res. 31 (1997) 2959-2968.

[167] D.L. Tomasko, K.J. Hay, G.W. Leman, C.A. Eckert, "Pilot scale study and design of a granular activated carbon regeneration process using supercritical fluids", Env. Prog. 12 (1993) 208-217.

3. Materiales y Métodos



En este Capítulo se detallan los materiales empleados en la realización de los experimentos, así como las instalaciones y procedimientos realizados.

1. Procedimiento experimental.

1.1. Síntesis y modificación de materiales adsorbentes.

1.1.1. Síntesis de carbón activado a partir de hueso de melocotón.

El carbón activado se preparó por activación química de hueso de melocotón con ácido fosfórico, H_3PO_4 (ac), como agente activante, seguida de un tratamiento térmico. La primera etapa consiste en la impregnación del hueso de melocotón, previamente molido (tamaño de partícula $> 0,883$ mm), poniendo en contacto 60 g de material con 300 mL de disolución de ácido fosfórico 12 M, a 85 °C durante 6 horas. Esta operación se llevó a cabo en una instalación que consta de 4 recipientes termostatizados en serie abiertos a la atmósfera, tal y como se muestra en la Figura 3.1.

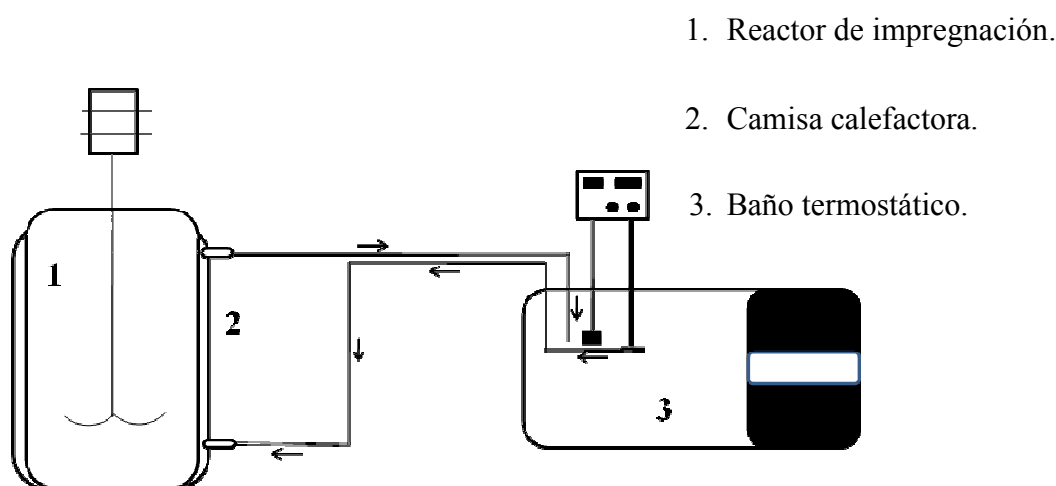


Fig. 3.1. Instalación para la impregnación en la activación química del carbón activado.

Tras la etapa de impregnación, el sólido se filtra para eliminar el excedente de ácido fosfórico y se dispone en un reactor vertical de acero inoxidable de 4 cm de diámetro interno y 100 cm de longitud, en el interior de una cesta de malla metálica de 3,5 cm de diámetro y 10 cm de longitud para evitar pérdidas de material. Con objeto de regular el caudal de gas a la entrada del reactor, se utiliza un controlador másico, Bronkhorst Hi-Tech, calibrado en el intervalo de las condiciones de trabajo. El reactor está situado en el interior de un horno dotado de un controlador de temperatura que permite ajustar la velocidad de calentamiento y la temperatura seleccionada para cada tratamiento (Figura 3.2).

El tratamiento térmico del material se lleva a cabo a 400 °C durante 4 horas, con un caudal de aire de 50 mL.min⁻¹ y empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C.min⁻¹.

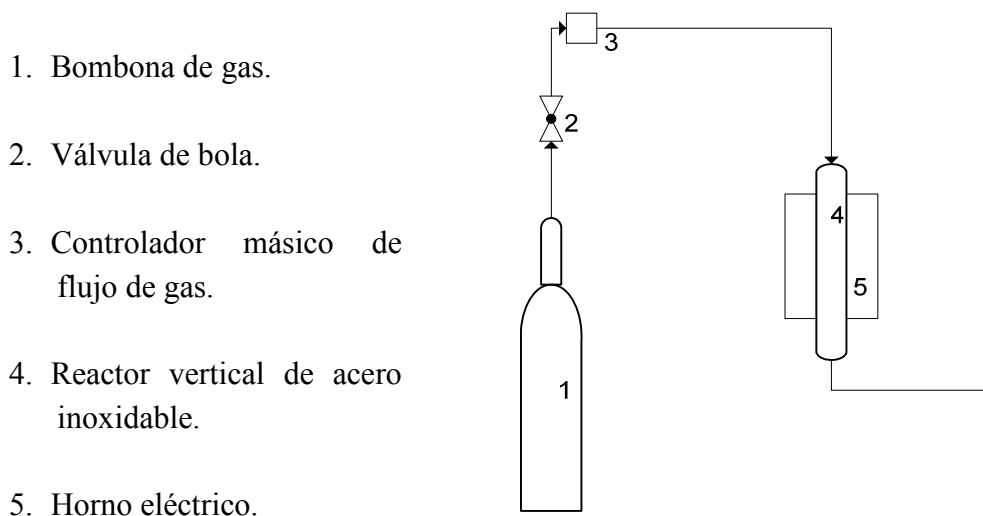


Fig. 3.2. Instalación para el tratamiento térmico en la activación química del carbón activado.

Una vez extraído del reactor, el carbón se lava repetidamente con agua, comprobando el pH entre lavados, hasta eliminar totalmente la acidez. Después, se seca en estufa a 110 °C durante 24 horas, y se tamiza en las fracciones de tamaño a utilizar en las aplicaciones posteriores (0,5-0,589 mm).

1.1.2. Modificación de las propiedades superficiales del carbón.

Al carbón obtenido se le aplicaron dos tratamientos, uno de carácter químico y otro físico, con objeto de modificar los grupos funcionales que inicialmente conformaban su superficie.

El primero de ellos consiste en la oxidación del carbón, empleando un agente oxidante fuerte -ácido nítrico 6 M-, a 80 °C, durante 1 hora, en proporción de 10 mL de ácido/1,0 g de carbón [1]. A continuación, el carbón se somete a lavados sucesivos hasta alcanzar un pH similar al del agua destilada, siguiendo el mismo procedimiento que en el proceso de síntesis. Por último, se seca en estufa a 110 °C, se tamiza y se almacena en desecador.

En el segundo proceso de modificación se somete al carbón a un tratamiento físico a alta temperatura, empleando un caudal de helio de 50 mL.min⁻¹ a 875 °C, durante 5 minutos. La instalación empleada fue la misma que la utilizada para la síntesis del carbón.

1.2. Caracterización textural y química de materiales adsorbentes.

Con objeto de estudiar la estructura interna y la naturaleza de los grupos superficiales de los materiales empleados como adsorbentes, tanto comerciales como sintetizados, se aplicaron las siguientes técnicas de caracterización.

1.2.1. Fisisorción de N_2 a 77 K.

La determinación de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K permite determinar la superficie específica, así como el volumen y distribución de tamaños de poro de los materiales. Los análisis de fisisorción de N_2 se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2010.

La muestra, próxima a 0,100 g, se somete a una desgasificación previa, a temperatura constante, con objeto de limpiar la superficie y los poros de posibles impurezas. A continuación, se enfría a temperatura criogénica por inmersión en N_2 líquido y se somete a una rampa de presiones controladas. A medida que se incrementa la presión, el número de moléculas de gas adsorbidas en la superficie aumenta. De esta manera, se obtienen datos de volumen de gas adsorbido en función de P/P_0 , que constituyen la isoterma de adsorción del gas.

Así, al final del análisis se registran dos conjuntos de datos que describen el fenómeno de adsorción y desorción mediante sendas isotermas. El análisis de las mismas permite obtener información acerca de las características superficiales del sólido.

El cálculo de la superficie específica a partir de la isoterma de adsorción se basa en la determinación de la zona que corresponde a la formación de la monocapa de moléculas de gas adsorbido. Existen numerosos métodos analíticos para la determinación de la superficie específica a partir de datos de adsorción, que suelen ser de carácter semiempírico. En este trabajo se ha utilizado el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [2] para la determinación de la superficie específica. La ecuación de BET está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción, suponiendo una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los sitios de adsorción son equivalentes.

Asimismo, para materiales microporosos, la tendencia de los últimos años es informar para este tipo de sólidos del volumen de microporo, utilizando la ecuación de Dubinin-Radushkevich, que está basada en la teoría del potencial de Polany [3].

Para la evaluación de la distribución de tamaño de poro, en el caso de materiales mayoritariamente microporosos, se ha empleado la Teoría Funcional de la Densidad (*DFT: Density Functional Theory*). Para el caso de los materiales que presentan un alto porcentaje de mesoporosidad, la evaluación se ha realizado utilizando el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Todos los métodos de cálculo de distribución de volúmenes de poro se basan en la suposición de que la isoterma experimental puede ser expresada como la suma de las isotermas de los poros individuales que forman la estructura porosa del sólido [4].

1.2.2. Microscopía SEM.

La microscopía electrónica de barrido permite estudiar la morfología de una superficie sólida mediante la incidencia de un haz de electrones sobre la misma. La técnica consiste en bombardear la superficie de la muestra con un haz de electrones, de modo que la interacción entre ambos da lugar a una gran variedad de señales que permiten obtener información sobre la topografía del sólido, sus propiedades físicas y su composición química.

La resolución de las imágenes obtenidas depende del tipo de señal empleada para su obtención, variando desde unos pocos nanómetros para una imagen de electrones secundarios, hasta algo menos de 1 μm para una imagen de “mapping” obtenida mediante un espectrómetro de rayos X. Asimismo, la profundidad de enfoque de un microscopio de barrido depende de los aumentos a los que se trabaje [5].

Los análisis de microscopía SEM se han realizado en un microscopio modelo JEOL JSM 6400, dotado con un cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de tungsteno y detector de 25 kV [6].

Las muestras son soportadas en discos de latón mediante cinta de grafito, asegurándose de que han sido adecuadamente deshidratadas antes del análisis. Para el caso de muestras no conductoras, como el caso de las arcillas, fue necesario metalizarlas utilizando un equipo Balzers SCD004, generando una capa de oro de 7-8 nm de espesor.

1.2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas de análisis instrumental más empleadas en el estudio de los materiales carbonosos, utilizándose por primera vez para determinar la estructura del carbón en los años 50.

Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la misma y se registra la cantidad de energía adsorbida. Repitiendo esta operación en un intervalo de longitudes de onda de interés, generalmente de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, se puede obtener el gráfico que permite identificar las bandas asociadas a los grupos funcionales que presenta el material [7].

Las muestras sólidas se prepararon mezclando una cierta cantidad de muestra, que depende de la naturaleza de la misma, con una sal altamente purificada, en este caso, bromuro de potasio. Esta mezcla se trituró y prensó con el fin de formar una pastilla por la que pueda pasar la luz. Es importante que la pastilla sea prensada a altas presiones para asegurar que sea translúcida.

Las medidas se realizaron en un espectrómetro modelo Thermo Nicolet Nexus 670, en un intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

1.2.4. Descomposición térmica programada.

En la descomposición térmica programada, se lleva a cabo el calentamiento de una muestra sólida en atmósfera inerte hasta una temperatura de aprox. $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$. De esta manera, se produce la descomposición de los grupos oxigenados presentes en la muestra, que evolucionan como $\text{CO}_{(\text{g})}$ y $\text{CO}_{2(\text{g})}$. Esta metodología permite determinar los grupos superficiales que conforman la estructura del sólido, puesto que se descomponen en intervalos diferentes de temperatura.

El equipo empleado consta de un horno eléctrico en cuyo interior se coloca un reactor de cuarzo de aprox. 4 mm de diámetro. La muestra a analizar, de $0,100\text{ g}$, se deposita sobre lana de cuarzo en el interior del reactor, permitiendo el paso del gas. La temperatura se controla automáticamente mediante un controlador que recibe la señal de un termopar en contacto con el reactor. El caudal de gas se regula mediante un controlador másico Bronkhorst Hi-Tech.

En los ensayos realizados, las muestras se someten a un gradiente de temperatura desde $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $10,25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y circulando por el reactor un caudal de helio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Los gases de salida se analizan mediante un detector de conductividad térmica.

1.2.5. Determinación del punto isoeléctrico (pH_{PIE}).

El punto isoeléctrico (pH_{PIE}) de los materiales estudiados, definido como el valor de pH al que el potencial electrocinético de un sólido es igual a cero, se determinó a partir de la representación gráfica del potencial zeta frente al pH. Está establecido que el punto isoeléctrico es representativo de las cargas superficiales externas que presenta la partícula de carbón en disolución [8].

El potencial zeta, obtenido a partir de medidas de migración electroforética, se determinó en un equipo modelo Nano-ZS90 Zetasizer (Malvern Instruments Ltd.) usando 20 mg de muestra suspendidos en 200 mL de agua ultrapura a los que se añadieron 2 mL de KCl 0,1 M. El pH de la disolución a analizar se ajustó empleando disoluciones de HCl y KOH 0,1 M.

1.2.6. *Determinación del punto de carga cero (pH_{PCC}).*

El punto de carga cero (pH_{PCC}) de un sólido es un valor de la carga superficial que engloba tanto a las cargas externas como internas de la superficie sólida, representando por tanto, la carga neta total. La diferencia entre los valores del punto de carga cero y el punto isoeléctrico puede interpretarse como una medida de la distribución de cargas en la superficie de los carbones porosos [8-9].

En este caso, el punto de carga cero se determinó empleando el método de valoración másica, según la norma ASTM D3838-05, basado en medir el pH en función de la concentración másica del sólido [10].

Con este fin se pesan muestras del sólido seco en un intervalo de 0,1-1,0 g, que se disponen en un matraz. A continuación, se añaden 40 mL de agua destilada previamente hervida. Se conectan el refrigerante y el termómetro al matraz, tal y como se muestra en la Figura 3.3.

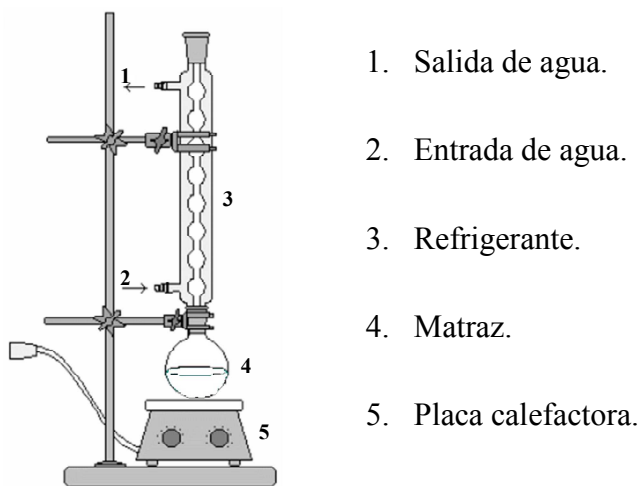


Fig. 3.3. Instalación para la determinación del punto de carga cero.

El sistema se lleva a ebullición, manteniéndola durante aprox. 15 min, y vigilando que la ebullición no sea brusca debido a los gases que pudieran estar atrapados en los poros del sólido. Transcurrido este tiempo, se desmonta el sistema y se filtra el contenido inmediatamente, recolectando el filtrado y midiendo el pH a una temperatura de 50 ± 5 °C.

Finalmente, se representan gráficamente los valores del pH en función del porcentaje en masa, y mediante extrapolación a porcentaje en masa cero, se obtiene el valor del pH en el punto de carga cero.

1.2.7. *Determinación de la acidez total.*

La acidez total correspondiente a los grupos superficiales de los sólidos analizados se determinó mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. De este modo puede determinarse la máxima fuerza ácida de los grupos superficiales de un material así como la concentración total de sitios ácidos [11].

En la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina, la lectura inicial de potencial indica la máxima fuerza de los grupos ácidos superficiales, y el intervalo donde se observa una meseta indica el número total de sitios ácidos. Se siguió el siguiente procedimiento de trabajo.

En primer lugar, se prepara la disolución titulante, constituida por n-butilamina 0,1 M en acetonitrilo.

La muestra sólida se seca previamente en estufa a 110 °C durante 12 horas. Antes del análisis, se enfría en desecador durante 30 min. A continuación, se pesan 0,15 g de muestra en un vaso de precipitados, se añaden 90 mL de acetonitrilo y 0,05 mL de disolución titulante desde la bureta. Se tapa con plástico para evitar que la muestra vuelva a adsorber humedad del ambiente y se mantiene en agitación durante 3 horas.

Pasado este tiempo, se añaden 0,05 mL de disolución titulante y se mide el potencial en un potenciómetro Denver Instrument UltraBasic. Transcurridos 10 min, se añaden nuevamente 0,05 mL de la disolución titulante y se lee de nuevo el potencial. Después de 2 min, se vuelven a añadir 0,05 mL de la disolución y se lee el potencial, repitiéndose este último paso hasta observar una medida de potencial constante (al menos, durante 1,5 horas), lo que indica el final de la neutralización.

La acidez total, o concentración total de sitios ácidos, se determina a partir del volumen total de disolución titulante consumido.

1.3. *Experimentos de adsorción en discontinuo.*

Con objeto de determinar tanto la cinética como la isoterma de adsorción de los compuestos estudiados, se llevaron a cabo diversos experimentos de adsorción en discontinuo. Las disoluciones del compuesto a tratar se prepararon por dilución de disoluciones madre de concentración conocida y disponiéndose en frascos de vidrio de 1,0 L.

Estas disoluciones se pusieron en contacto con diferentes masas de adsorbente, seleccionadas para cada uno de los experimentos en función de la naturaleza del compuesto y de las condiciones de cada ensayo. En todos los casos, la masa de adsorbente a emplear se llevó a ebullición con agua durante 10 min a fin de eliminar el aire que pudiera quedar ocluido en el interior de los poros.

El volumen de disolución empleado fue de 600 mL, con el fin de mantener una mezcla homogénea en el recipiente. La disolución se puso en contacto con el adsorbente hasta que se alcanzó el equilibrio de adsorción, verificado a través de la no variación de la concentración de adsorbato en las muestras de 1,0 mL tomadas a tiempos regulares para su posterior análisis.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo a temperatura y agitación controlada en un sistema termostatzado cuyo esquema se muestra en la Figura 3.4.

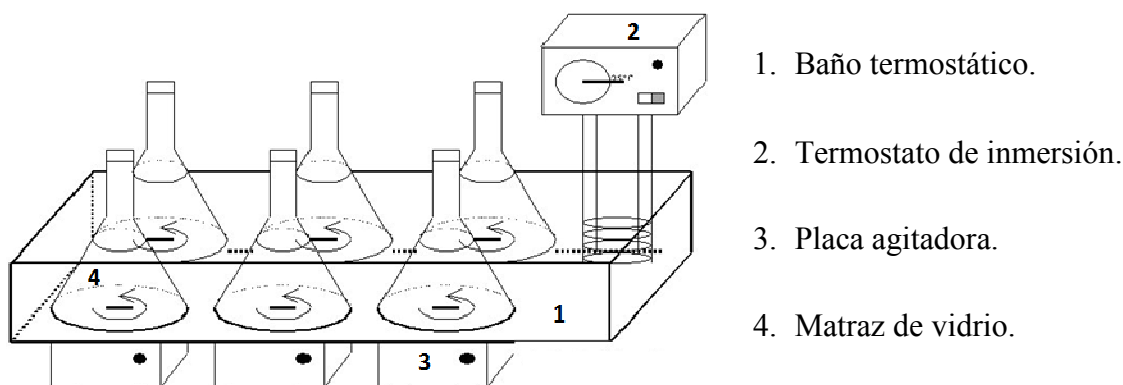
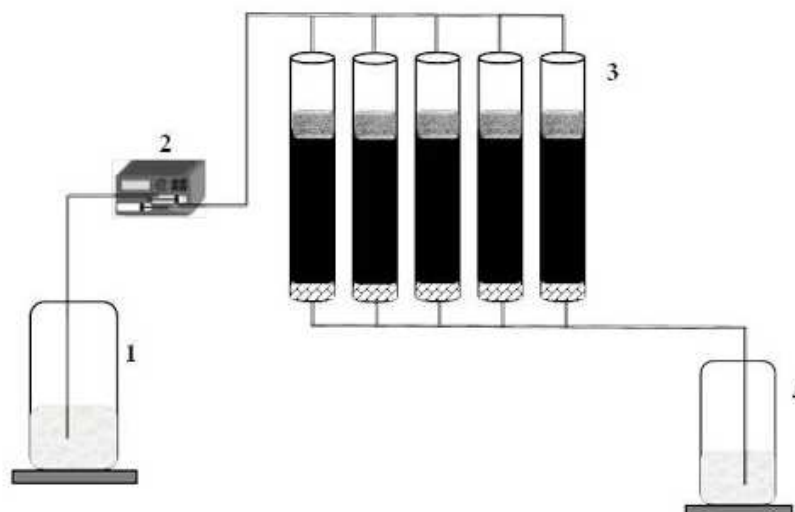


Fig. 3.4. Instalación de experimentos de adsorción en discontinuo.

1.4. Experimentos de adsorción en continuo.

Los ensayos cinéticos se han llevado a cabo mediante adsorción en lechos fijos en una instalación que dispone de cinco columnas de adsorción y que permite la operación en paralelo, cuyo esquema se muestra en la Figura 3.5.



1. Tanque de almacenamiento de disolución a tratar.
2. Bomba peristáltica multicanal.
3. Columna de adsorción en lecho fijo.
4. Tanque de vertido del efluente.

Fig. 3.5. Instalación de columnas de adsorción en lecho fijo.

Las columnas de adsorción estaban formadas por tubos de vidrio de 6,0 mm de diámetro interior y 30 cm de longitud. El adsorbente se colocó en el lecho soportado sobre una malla metálica. La parte superior del lecho no ocupada por el adsorbente se rellenó con esferas de vidrio de 1 mm de diámetro con objeto de reducir el volumen muerto de la instalación. Antes de su uso, el adsorbente, al igual que en los experimentos en discontinuo, fue llevado a ebullición durante 10 min con objeto de eliminar el aire que pudiera estar ocluido en los poros del mismo. Se selecciona mediante tamizado la fracción de tamaño comprendida entre 0,5-0,589 mm.

Las disoluciones de adsorbible, con la concentración requerida en cada experimento, se preparan por dilución de las correspondientes disoluciones madre, y se colocan en recipientes de vidrio de 25 L de capacidad. La alimentación se impulsa mediante una bomba peristáltica multicanal Dinko modelo D-25V.

Una vez iniciado cada ensayo, se toman muestras de 2,0 mL a la salida del lecho a intervalos de tiempo regulares de 12 horas. Dichas muestras se almacenan y conservan a -20 °C para su análisis posterior.

1.5. Análisis de muestras.

A continuación se describe el procedimiento seguido en el análisis de la concentración de los analitos estudiados.

1.5.1. Cromatografía Líquida de Alta Eficacia.

También conocida como Cromatografía Líquida de Alta Presión (*HPLC*), se trata de un método analítico muy específico, puesto que tanto las fases previas de preparación de la muestra como los procedimientos cromatográficos se llevan a cabo en función del tipo de molécula a analizar.

De este modo, las fases móviles son escogidas de tal forma que los componentes de las muestras presenten diferencias en cuanto a sus propiedades físico-químicas (solubilidad, tamaño, fuerza iónica, polaridad, afinidad, etc.) para cada fase. Las interacciones químicas entre la fase móvil y la muestra, y entre la muestra y la fase estacionaria, determinan el grado de migración y separación de los compuestos contenidos en la muestra [12].

En este trabajo se ha utilizado un cromatógrafo Varian ProStar, equipado con una bomba ternaria y un detector UV-vis “*diode array*”. Las separaciones fueron realizadas en una columna modelo Mediterranea C18 marca Teknokroma (250 mm x 4.6 mm d.i. x 5 µm diámetro de partícula).

En todos los casos, las fases móviles fueron filtradas a vacío en filtros de nylon de 0,2 µm certificados para cromatografía modelo WAT200533. Asimismo, las muestras a analizar también se filtraron, previo análisis, en filtros de nylon de 0,45 µm. El análisis se realizó en modo isocrático, utilizando un volumen de inyección de 20 µL.

En la Tabla 3.1. se indican las fases móviles utilizadas en el análisis de cada uno de los compuestos estudiados.

Tabla 3.1. Métodos de análisis de los compuestos estudiados.

Contaminante	Relación fases móviles	λ (nm)	Q (mL.min ⁻¹)	t análisis (min)
Cafeína	Acetonitrilo-agua (0,1% H ₃ PO ₄) (20:80, v/v)	270	1,0	10
Diclofenaco	Acetonitrilo-agua (0,1% H ₃ PO ₄) (80:20, v/v)	277	0,6	15
Atenolol	Acetonitrilo-tampón fosfato pH 7 (20:80, v/v)	225	1,0	8
Isoproturón	Acetonitrilo-agua (0,1% H ₃ PO ₄) (60:40, v/v)	245	1,0	8
Carbamazepina	Acetonitrilo-agua (0,1% H ₃ PO ₄) (60:40, v/v)	285	1,0	10
Flumequina	Acetonitrilo-agua (0,1% H ₃ PO ₄) (60:40, v/v)	315	1,0	10

1.5.2. Determinación del Carbono Orgánico Total (COT).

El Carbono Orgánico Total (COT) es un parámetro global que permite evaluar el contenido carbonoso presente en una muestra acuosa. Para determinar este parámetro, se ha empleado un analizador Shimadzu TOC-V_{CHS/CSN}, equipado con un detector de infrarrojos no dispersivo para analizar cuantitativamente el dióxido de carbono originado en la combustión de la muestra.

El Carbono Total (CT) se analiza inyectando la muestra en un horno de combustión que contiene un catalizador de Pt/Al₂O₃, a una temperatura de operación de 720 °C, empleando un caudal de aire de 150 mL min⁻¹. En el horno, se produce la combustión de los compuestos carbonosos contenidos en la muestra, y la cantidad de CO₂ generada en este proceso se determina en el detector de infrarrojos.

Por otra parte, el Carbono Inorgánico (CI), se determina a partir de la inyección de la muestra en una cámara que contiene una disolución de ácido fosfórico (20%, v/v), en la que se desprende el CO₂ correspondiente a las sales inorgánicas, generalmente carbonatos y bicarbonatos, presentes en la muestra.

De este modo, por diferencia entre el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico (CI) se determina la cantidad de Carbono Orgánico Total (COT) presente en la solución analizada. Este método se usó para la determinación del Carbono Orgánico Total presente en los efluentes con matriz real.

2. Productos empleados.

2.1. Gases.

- Aire: envasado en botellas de acero a presión de 200 bar y con pureza del 99,998 % (Praxair).
- Helio: envasado en botellas de acero a presión de 200 bar y con pureza del 99,996 % (Praxair).

2.2. Líquidos.

- Acetonitrilo, pureza superior al 99,9% (Carlo Erba).
- Ácido clorhídrico, 37% (Carlo Erba).
- Ácido nítrico, 69,5% (Carlo Erba).
- Ácido orto-fosfórico, 85% (Panreac).
- N-butil amina, pureza del 98% (Merck).

2.3. Sólidos.

Los productos sólidos se clasifican dentro de las categorías siguientes: reactivos, sólidos adsorbentes y contaminantes empleados como adsorbatos.

2.3.1. Reactivos.

- Ácido bórico, pureza superior al 99,97% (Sigma-Aldrich).
- Ácido cítrico 1-hidrato, pureza superior al 99% (Sigma-Aldrich).
- Fosfato monosódico 2-hidrato, pureza superior al 99% (Panreac).
- Fosfato disódico 2-hidrato, pureza superior al 99% (Fluka).

2.3.2. Adsorbentes.

- Carbón activado granular Filtrasorb 400 (Calgon).
- Carbón activado granular Organosorb 10 (Desotec).
- Carbón activado granular Organosorb 10AA (Desotec).
- Carbón activado en forma de tela Zorflex FM-100 (Chemviron Carbon).
- Nanofibras de carbono (Grupo Antolín Ingeniería).
- Nanotubos de carbono (Sun Nanotech Co. Ltd).
- Sepiolita Minclear SG36 (TOLSA, S.A.)

2.3.3. Contaminantes (adsorbibles).

- Atenolol, de pureza superior al 98% (Sigma-Aldrich).
- Cafeína, (grado “ReagentPlus”, Sigma-Aldrich).
- Carbamazepina (Sigma-Aldrich).
- Diclofenaco sódico (Sigma-Aldrich).
- Flumequina (Sigma-Aldrich).
- Isoproturón (grado “Pestanal”, Fluka).

En la Tabla 3.2 se muestran las propiedades físico-químicas de los contaminantes estudiados.

Tabla 3.2. Propiedades físico-químicas de los contaminantes empleados.

Compuesto	Categoría	Masa molar (g.mol ⁻¹)	Log K _{ow}	pKa	Solubilidad (mg.L ⁻¹)
Atenolol	Anti-hipertensivo	266,3	0,16 (exp) -0,03 (calc) [13]	9,6 [13]	13300
Cafeína	Estimulante	194,2	-0,07 (exp) 0,16 (calc) [13]	10,4 0,6 [14]	21600
Carbamazepina	Anti-epiléptico	236,3	2,45 [15]	13,9	17,7 [15]
Diclofenaco sódico	Anti-inflamatorio	318,1	0,70 [13]	4,15 [13]	2430
Flumequina	Antibiótico	261,3	1,31	6,21 [16] 6,50 [17]	-
Isoproturon	Herbicida	206,3	2,87 [13]	n.a. [13]	65

Asimismo, en la Tabla 3.3 se muestran las dimensiones moleculares de estos compuestos, de gran importancia en los fenómenos de adsorción. En la Figura 3.6 se muestra su estructura molecular.

Tabla 3.3. Tamaños moleculares de los contaminantes empleados.

Compuesto	Tamaño (nm)
Atenolol	0,97 x 5,58 x 0,56 [18]
Cafeína	0,98 x 0,87 x 0,56 [19]
Carbamazepina	1,20 x 0,92 x 0,58 [19]
Diclofenaco	0,97 x 0,96 [20]
Flumequina	1,0 x 1,0 x 0,38
Isoproturon	2,09 x 1,02 x 1,1 [21]

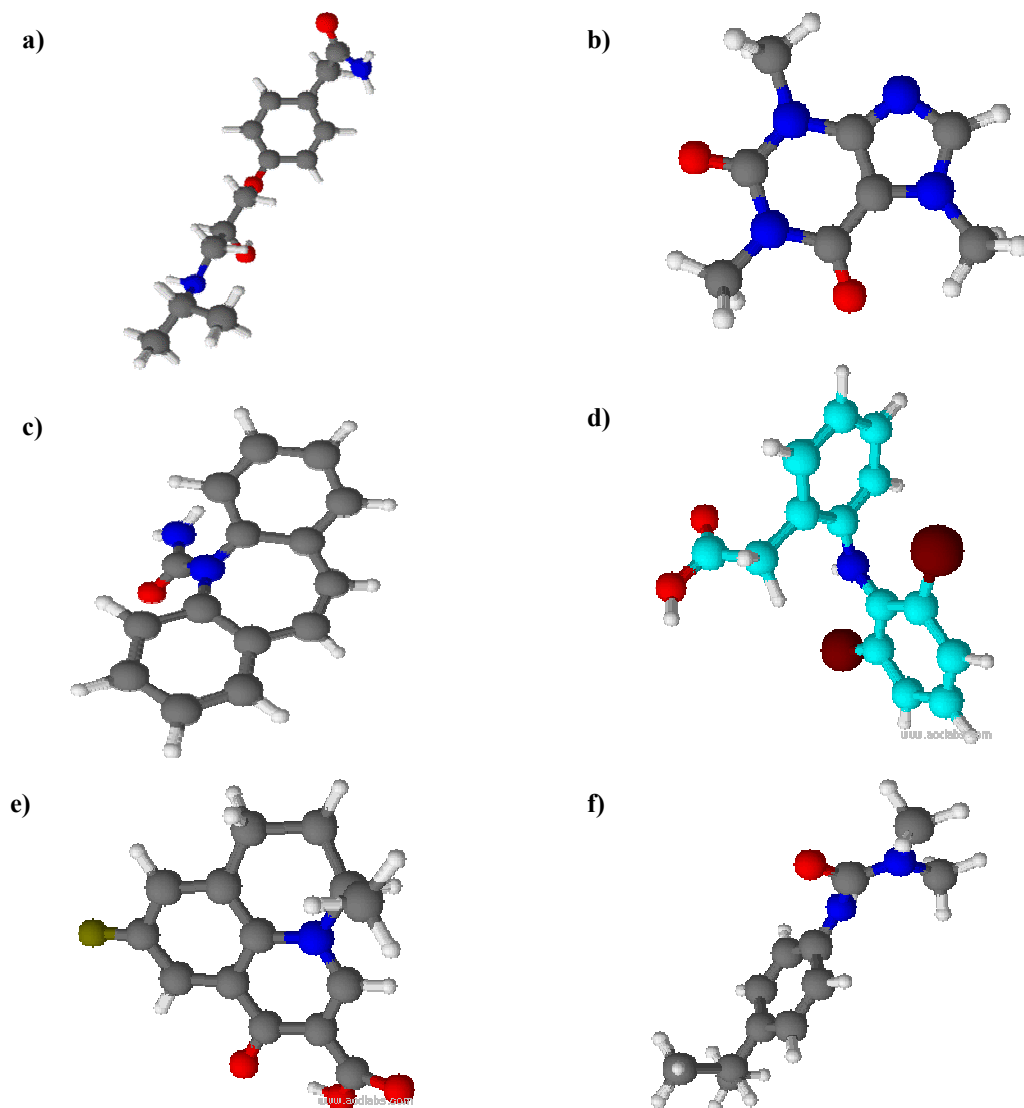


Fig. 3.6. Estructuras moleculares de los contaminantes empleados: (a) atenolol, (b) cafeína, (c) carbamazepina, (d) diclofenaco, (e) flumequina, (f) isoproterón.

(● Nitrógeno; ● Hidrógeno; ● Carbono; ● Oxígeno; ● Flúor; ● Cloro).

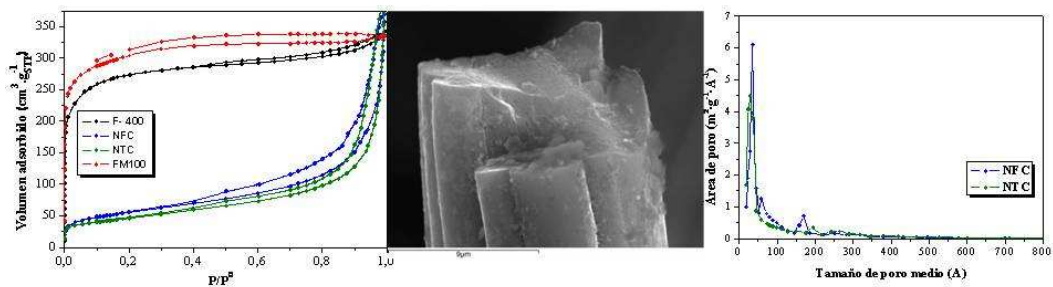
3. Bibliografía.

- [1] C. Aguilar, R. García, G. Soto-Garrido, R. Arraigada, “Catalytic oxidation of aqueous methyl and dimethylamines by activated carbon”, *Top. Catal.* 33 (2005) 201-206.
- [2] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.

- [3] J.F. Byrne, H. Marsh, "Porosity in carbons: characterization and application", Ed. Patrick, J.W., Edward Arnold, Gran Bretaña, 1995.
- [4] N.A. Saeton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke, "A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements", Carbon 27 (1989) 853-861.
- [5] D. Álvarez, "Aplicación de distintas técnicas de microscopía al estudio de sistemas particulados", Curso de Tecnología de Partículas y Análisis Granulométrico, Instituto Nacional del Carbón, Oviedo (2000).
- [6] <http://www.cnme.es> [acceso 10-2013].
- [7] http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja [acceso 10-2013].
- [8] J.A. Menéndez, M.J. Illán-Gómez, C.A. León y León, L.R. Radovic, "On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons", Carbon 33 (1995) 1655-1659.
- [9] M.O. Corapcioglu, C.P. Huang, "The surface-acidity and characterization of some commercial activated carbons", Carbon 25 (1987) 569-578.
- [10] M.C. Ovín Ania, "Depuración de efluentes industriales con carbón activado. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente", Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2003.
- [11] R. Cid, G. Pecchi, "Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts", Appl. Catal. A 14 (1985) 15-21.
- [12] P.R. Brown, R.A. Hartwick, "High Performance Liquid Chromatography", Ed. Wiley Interscience, New York, 1989.
- [13] Base de datos SRC Physical Properties: "*Interactive PhysProp Database Demo*"; <http://esc.syrres.com/interkow/physdemo.htm> [acceso 10-2012].
- [14] W.A. Cabrera-Lafaurie, F.R. Roman, A.J. Hernandez-Maldonado, "Transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine and caffeine from water", J. Colloid Interf. Sci. 386 (2012) 381-391.

- [15] Y. Zhang, S. Geißen, C. Gal, “Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies”, *Chemosphere* 73 (2008) 1151-1161.
- [16] Base de datos: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/vsdb/intex.htm> [acceso 04-2013].
- [17] J. Barbosa, D. Barrón, J. Cano, E. Jiménez-Lozano, V. Sanz-Nebot, I. Toro, “Evaluation of electrophoretic method versus chromatographic, potentiometric, and absorptiometric methodologies for determining pKa values of quinolones in hydroorganic mixtures”, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 24 (2001) 1087-1098.
- [18] R.A. Esteves de Castro, J. Canotilho, R.M. Barbosa, M. Ramos Silva, A. Matos Beja, J.A. Paixao, J. Simoes Redinha, “Conformational isomorphism of organic crystals: Racemic and homochiral atenolol”, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 496-500.
- [19] R. Valladares Linares, V. Yangali-Quintanilla, Z. Li, G. Amy, “Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane”, *Water Res.* 45 (2011) 6737-6744.
- [20] N. Suriyanon, P. Punyapalakul, C. Ngamcharussrivichai, “Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials”, *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 208-218.
- [21] L. Vrielynck, N. Dupuy, J. Kister, G. Nowogrocki, “Molecular structure and vibrational spectroscopy of isoproturon”, *J. Mol. Struct.* 788 (2006) 232-237.

4. Caracterización de Materiales



El primer objetivo que se planteó fue la selección y caracterización completa de los materiales seleccionados para el estudio de la adsorción en fase líquida de contaminantes emergentes.

En primer lugar, se seleccionaron cuatro materiales carbonosos comerciales con distintas propiedades texturales, lo que influyó de forma significativa en las propiedades adsorbentes obtenidas. A continuación, se realizó la caracterización de un carbón sintetizado a partir de hueso de melocotón, y de dos carbones modificados a partir del mismo para variar sustancialmente la naturaleza química de su superficie. Por último, se realizó la caracterización de un material arcilloso, sepiolita, que presentó propiedades texturales y químicas muy diferentes a las de los materiales carbonosos, reflejándose en las capacidades de adsorción y cinética del proceso.

A continuación se van a analizar los resultados obtenidos referidos a la caracterización textural, morfológica y química de los materiales estudiados en este trabajo.

1. Materiales carbonosos comerciales.

En este apartado se muestra la caracterización textural, morfológica y química de cuatro materiales carbonosos comerciales: carbón activado granular Calgon F-400 (F-400), nanofibras de carbono, suministradas por el Grupo Antolín (NFC), nanotubos de carbono, del grupo SunNanotech Co. Ltd. (NTC) y tela de carbón Zorflex FM100, provista por la empresa Chemviron Carbon (FM100).

1.1. Caracterización textural.

En la Figura 4.1 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K obtenidas para los materiales carbonosos seleccionados.

Siguiendo la clasificación de isotermas propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [1], las isotermas de adsorción del carbón activado y la tela de carbón se encuadran dentro del tipo I o tipo Langmuir, características de procesos en los que se produce el llenado de microporos, desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin. Asimismo, las isotermas obtenidas para las nanofibras y nanotubos de carbono se clasifican dentro del tipo IV, propias de materiales mesoporosos. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos.

Los ciclos de histéresis que presentan las nanofibras y nanotubos de carbono muestran que las dos ramas de la isoterma de adsorción son paralelas y casi verticales, y por ello pueden incluirse dentro del tipo H1 según la clasificación admitida por la IUPAC [2]. Este tipo es característico de poros cilíndricos en los que, debido a su carácter mesoporoso, se produce el fenómeno de condensación capilar. En el caso de los materiales microporosos, carbón activado y tela de carbón, el tipo de histéresis se puede clasificar como H4, en el que las ramas son paralelas y casi horizontales, y que suele asociarse a poros estrechos en forma de hendidura, muy comunes en carbones.

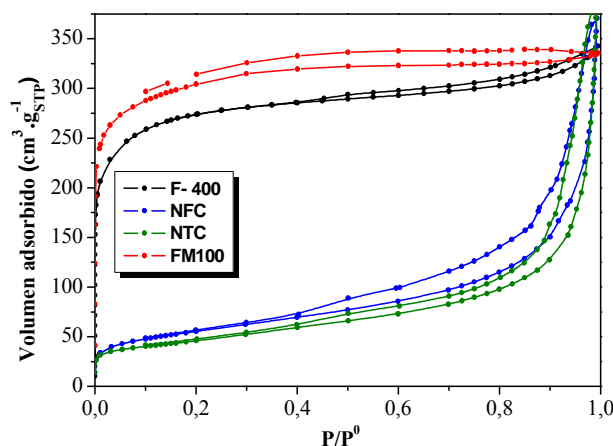


Fig. 4.1. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K para materiales carbonosos comerciales.

En el caso de la tela de carbón, se observa que el ciclo de histéresis no cierra ni aún a presiones relativamente bajas, fenómeno conocido como histéresis a baja presión. La histéresis a baja presión se ha observado en la adsorción de moléculas polares y no polares sobre arcillas, zeolitas y carbones, y en la intercalación de halógenos en grafito. El fenómeno ha sido caracterizado mediante rayos X en grafitos y arcillas; para el caso de materiales carbonosos la evidencia no es tan clara, aunque parece que la histéresis a baja presión depende del adsorbato y de las condiciones de desgasificación de la muestra [2].

La mayoría de los autores señalan [3-4] que la histéresis a baja presión está asociada con distorsiones en la textura del carbón, con un cambio subsiguiente en la estructura porosa y en el comportamiento frente a la adsorción. Esto parece estar en concordancia con la propia naturaleza del adsorbente, que presenta una estructura fibrosa, difiriendo de la habitual encontrada en los carbones tradicionales.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de superficie específica y volumen de microporos de los materiales estudiados. La superficie específica se calculó a partir de la ecuación de BET y los valores de superficie externa y volumen de microporos se obtuvieron a partir del método *t*-plot.

Tabla 4.1. Propiedades texturales de los materiales carbonosos comerciales.

<i>Adsorbente</i>	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Carbón activado F-400	1102	51121	384	0,46
Tela de carbón FM100	1088	1543	374	0,51
Nanofibras de carbono	199	174	170	0,01
Nanotubos de carbono	162	333	126	0,02

Las nanofibras y nanotubos de carbono presentan superficies específicas mucho menores y volúmenes de microporos prácticamente insignificantes si se comparan con los mostrados por los materiales microporosos. Se observa también en el caso de nanofibras y nanotubos de carbono que la mayor parte de la superficie porosa es debida al área externa, es decir, la correspondiente a los macro y mesoporos.

En cuanto a la estimación de la distribución de tamaño de poros, se ha recurrido al método DFT para el carbón activado y la tela de carbón, método ampliamente utilizado para carbones microporosos, y al método BJH para las nanofibras y nanotubos de carbono. En las Figuras 4.2 a-b) se muestra la distribución de tamaño de poros para los adsorbentes mencionados.

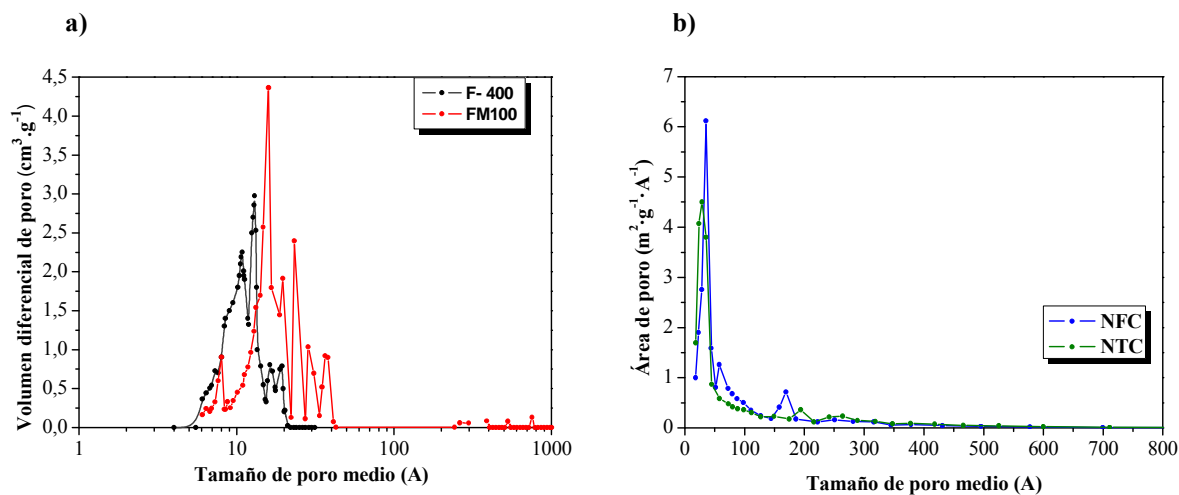


Fig. 4.2. Distribución de tamaño de poros (a) carbón activado granular y tela de carbón, (b) nanofibras y nanotubos de carbono.

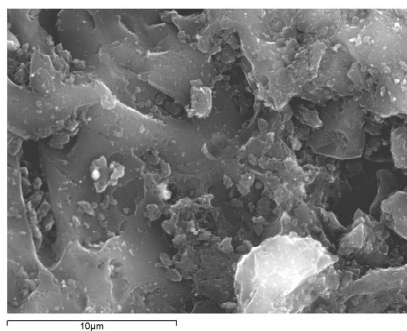
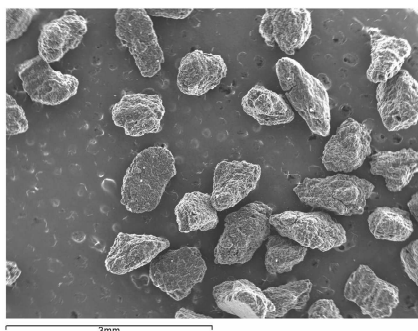
De las distribuciones de tamaño de poros se puede concluir que tanto el carbón activado granular F-400 como la tela de carbón son materiales fundamentalmente microporosos, mostrando distribuciones de tamaño de poros de carácter bimodal centradas en el intervalo de 1,1-1,94 nm en el caso del carbón activado y de 1,5-2,3 nm para la tela de carbón.

Sin embargo, en el caso de las nanofibras y nanotubos de carbono, la distribución de tamaño de poros se centra en el intervalo de los mesoporos, como corresponde a la caracterización textural previamente determinada. En este caso, las distribuciones de tamaño de poros presentan un valor máximo de 2,8 nm para nanotubos y de 3,6 nm para nanofibras de carbono.

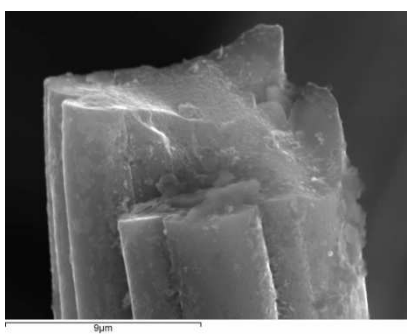
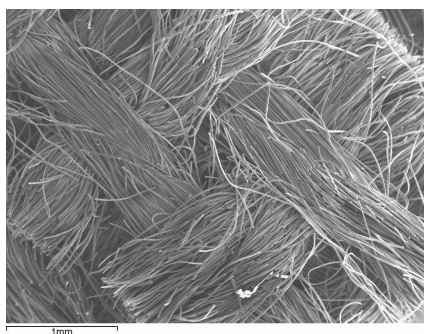
1.2. Caracterización morfológica.

La caracterización morfológica de los carbones comerciales se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido. En las Figuras 4.3 a-d) se pueden observar las imágenes correspondientes a los materiales seleccionados.

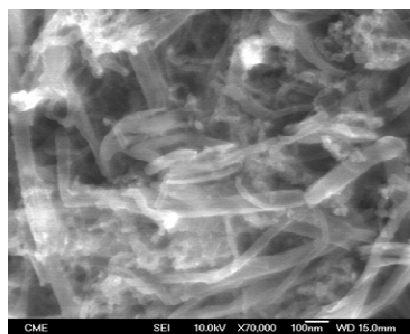
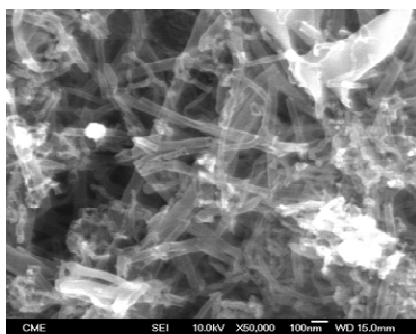
a)



b)



c)



d)

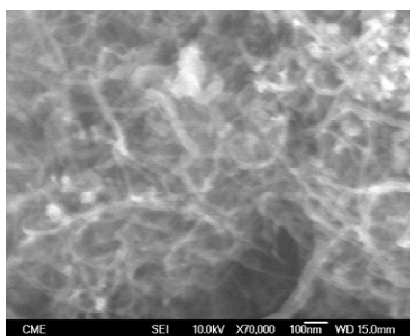
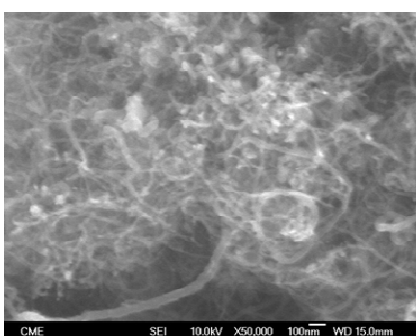


Fig. 4.3. Imágenes SEM (a) carbón activado F-400, (b) tela de carbón, (c) nanofibras de carbono, (d) nanotubos de carbono.

La Figura 4.3 a) muestra las imágenes SEM del carbón activado F-400; se aprecian las partículas individuales ligeramente alargadas, así como las irregularidades superficiales que originan los macroporos presentes en la estructura carbonosa. En las Figuras 4.3 b-d) se observan las fotografías de microscopía electrónica correspondientes a la tela de carbón y a las nanofibras y nanotubos de carbono, respectivamente. En los tres casos se aprecian las estructuras filamentosas propias de estos materiales, con una elevada relación longitud/diámetro.

1.3. Caracterización de la química superficial.

En la Figura 4.4 se muestra el espectro infrarrojo por transformada de Fourier correspondiente a los materiales carbonosos analizados.

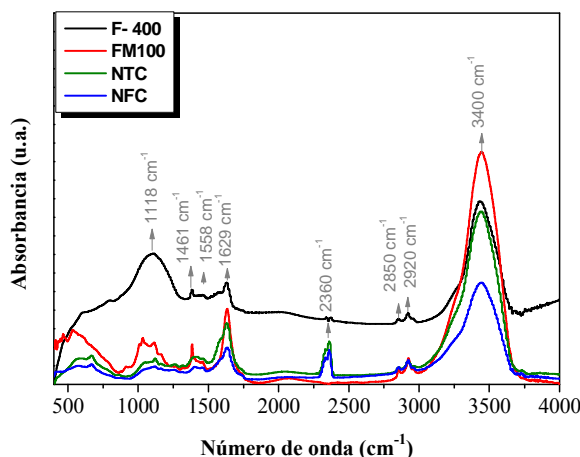


Fig. 4.4. Espectro FTIR de los adsorbentes carbonosos comerciales.

Se aprecia que todos los materiales presentan un espectro muy similar, debido a su naturaleza esencialmente carbonosa. La diferencia entre los espectros mostrados se encuentra principalmente en la intensidad de las bandas.

En todos los casos se obtiene una banda de gran intensidad a 3400 cm^{-1} , que corresponde a grupos hidroxilo y agua adsorbida. Las bandas encontradas a $2850\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$ son características de la presencia de grupos alifáticos $\text{--CH}_2\text{--}$. Asimismo, se observa una banda a 1629 cm^{-1} , de mayor intensidad en el caso de la tela de carbón y las nanofibras y nanotubos de carbono, que puede atribuirse a la vibración del doble enlace de carbonos en anillos aromáticos, o bien a la presencia de grupos quinónicos. La banda a 1558 cm^{-1} , más intensa en el espectro de la tela de carbón, corresponde a la distorsión en los enlaces C=O , mientras que la que se presenta a 1461 cm^{-1} se atribuye a la presencia de grupos carboxílicos. Por último, la banda encontrada a 1118 cm^{-1} puede ser debida a la presencia de grupos --OH , o bien de grupos C-O en carboxilatos o éteres [5-9].

A 2360 cm^{-1} se observa una banda que solamente muestran las nanofibras y nanotubos de carbono, que puede atribuirse a grupos cetona [7].

Por último, con objeto de completar la caracterización química de los materiales, se determinó el punto de carga cero (pH_{PCC}), tal y como se describe en el Capítulo 3. Materiales y métodos. Los resultados, mostrados en la Tabla 4.2, indican que tanto el carbón activado F-400 como las nanofibras y nanotubos de carbono presentan carácter básico.

Tabla 4.2. Punto de carga cero de los materiales carbonosos comerciales.

<i>Adsorbente</i>	<i>pH_{PCC}</i>
<i>Carbón activado F-400</i>	7,6
<i>Nanofibras de carbón</i>	7,9
<i>Nanotubos de carbón</i>	7,8

2. Materiales carbonosos sintetizados.

Como se indicó en el Capítulo 3. Materiales y métodos, se preparó carbón activado a partir de hueso de melocotón mediante activación química, usando ácido fosfórico como agente activante y un posterior tratamiento térmico.

Asimismo, a partir del material obtenido, se realizaron dos modificaciones químicas, una oxidación empleando ácido nítrico como oxidante y un tratamiento a alta temperatura con helio como gas inerte.

La oxidación de carbones activados por vía química empleando ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, permanganato potásico, persulfato amónico o aire es uno de los tratamientos de modificación química superficial más habituales. Por este procedimiento se modifica tanto la estructura porosa como la naturaleza química de los grupos que conforman la superficie carbonosa; el grado de extensión de la modificación va a depender de la estructura del carbón de partida y del tipo de tratamiento de oxidación que se emplee. En general, la intensidad de la oxidación sigue el siguiente orden: $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{aire}$, y es prácticamente independiente de la porosidad del carbón tratado.

Por otra parte, el tratamiento térmico tiene como finalidad eliminar los grupos oxigenados de la superficie del carbón, para aumentar su basicidad. Este tratamiento se llevó a cabo a 875 °C, en atmósfera inerte (empleando helio como gas portador).

A continuación, se detalla la caracterización textural, morfológica y química de los tres adsorbentes sintetizados, carbón a partir de hueso de melocotón (CUDU), carbón tratado con ácido nítrico (CUDU- HNO_3) y carbón tratado con helio (CUDU-He).

2.1. Caracterización textural.

En la Figura 4.5 se muestran las isothermas de adsorción de N_2 de los tres materiales sintetizados.

Las isothermas obtenidas para los tres materiales se pueden clasificar dentro del tipo I, siendo similares a las correspondientes al carbón activado F-400 y la tela de carbón, mostradas en la Figura 4.1. Sin embargo, se puede establecer una clara diferencia entre ambos tipos de isothermas, ya que en el caso de los materiales sintetizados, las isothermas presentan menor pendiente inicial, lo que es indicativo de que se ha generado mayor volumen de mesoporos en la estructura carbonosa -algo superior al 50% para el carbón original- si se compara con las propiedades mostradas por los materiales carbonosos comerciales. Esta afirmación es concordante con los valores de superficie específica y volumen de poros obtenidos para los tres materiales sintetizados, que se muestran en la Tabla 4.3.

Los ciclos de histéresis presentados por las tres isothermas pueden clasificarse como H4 [2], siendo la abertura entre las ramas de adsorción-desorción algo superior a la encontrada en la isoterma de adsorción del carbón activado F-400. Esto es atribuible al mayor carácter mesoporoso de estos materiales.

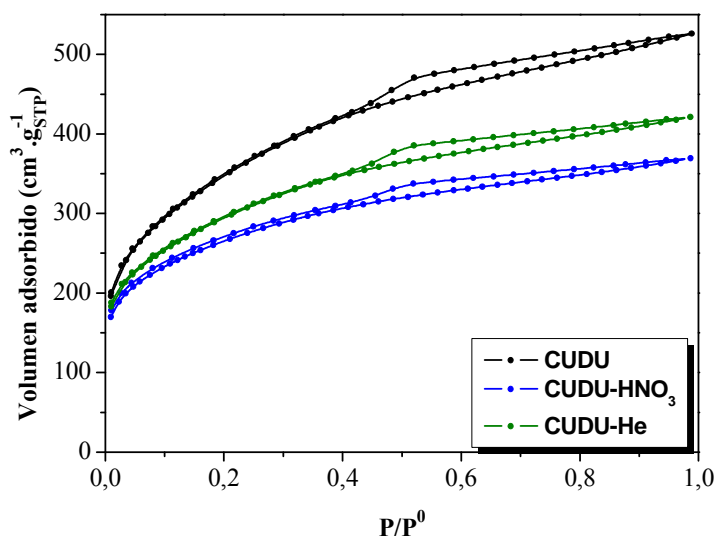


Fig. 4.5. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre materiales carbonosos sintetizados.

Las isothermas de adsorción-desorción y los datos mostrados en la Tabla 4.3, permiten concluir que se ha producido un descenso en la capacidad de adsorción de los carbones modificados, siendo más acusado en el caso del material tratado con ácido nítrico.

En este caso, la superficie específica se ha obtenido a partir de la linealización de la ecuación de BET. El volumen de microporos se calculó mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich y el volumen total de poro fue estimado teniendo en cuenta el volumen de gas adsorbido a un valor de presión relativa de 0,95.

Tabla 4.3. Propiedades texturales de los materiales carbonosos sintetizados y del carbón F-400.

<i>Adsorbente</i>	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{poro} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_0 ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_m ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
<i>Carbón activado F-400</i>	1102	0,58	0,46	0,12
<i>Carbón original CUDU</i>	1216	0,81	0,56	0,25
<i>Carbón CUDU modif. He</i>	1064	0,65	0,46	0,18
<i>Carbón CUDU modif. HNO₃</i>	959	0,57	0,42	0,14

Aplicando el método DFT se ha evaluado la distribución de tamaño de poros de los materiales carbonosos (Figura 4.6).

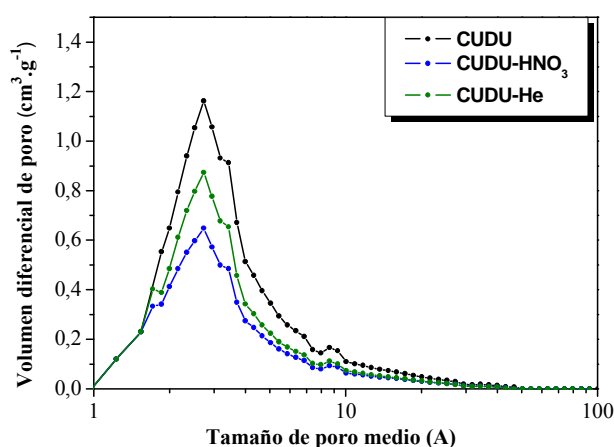


Fig. 4.6. Distribución de tamaño de poros de los materiales carbonosos sintetizados.

Se trata de una distribución más ancha que la obtenida para los materiales comerciales, de carácter unimodal y centrada, en los tres casos, en el intervalo de los mesoporos: 2,7 nm. La única diferencia entre el carbón original y los modificados es el volumen de poro, que se reduce con los tratamientos aplicados. Esta afirmación es coincidente con las propiedades texturales mostradas en la Tabla 4.3.

En el caso del carbón tratado con ácido nítrico, la disminución de la superficie específica puede explicarse a través de la formación de nuevos grupos oxigenados a la entrada y sobre las paredes de los microporos. La formación de estos grupos estrecha o bloquea los microporos, reduciendo el volumen de éstos, así como la superficie

específica [10]. Parece ser que la disminución en el área específica se puede atribuir directamente al descenso en el volumen de poros [11].

Otra interpretación del descenso en el área superficial y en el volumen de poros tras la oxidación con ácido nítrico, puede ser la destrucción de las paredes de los poros. El empleo de agentes oxidantes fuertes puede erosionar las paredes del carbón, debido bien a la creación de grupos funcionales en la superficie, como se ha apuntado antes, o bien a la abrasión por parte del oxidante. Este grado de abrasión será mayor cuanto mayor sea la concentración de ácido nítrico en disolución.

En bibliografía se propone que el agente oxidante erosiona las paredes del material de modo que se crean poros de mayor tamaño a partir de los poros existentes en el carbón activado de partida. Sin embargo, en este caso, el carbón tratado con ácido nítrico al 26,8% muestra una distribución de tamaño de poro centrada en el mismo valor que en el carbón original, no habiéndose desarrollado porosidad adicional, lo que indica que la oxidación en estas condiciones no ha sido tan enérgica como la esperada a concentraciones elevadas de ácido nítrico, para las que la estructura meso y microporosa del carbón puede incluso desaparecer [12].

Por su parte, el tratamiento térmico provoca una disminución de la capacidad de adsorción de N_2 , lo que implica una disminución en el área BET de la muestra. Este descenso es de un 12,5%, frente a un 21,1% para el carbón tratado con ácido nítrico.

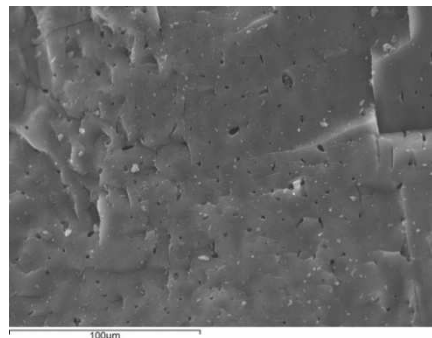
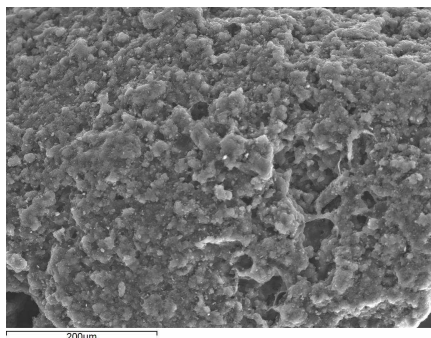
La disminución del área superficial asociada al tratamiento térmico se puede relacionar con la gasificación parcial del carbón como consecuencia de la eliminación de los grupos funcionales oxigenados de la superficie del material durante el calentamiento. Esta modificación está directamente relacionada con la temperatura, siendo mayor el descenso en las propiedades texturales cuanto mayor es la temperatura del tratamiento. Además, en bibliografía se puede encontrar que la gasificación parcial del carbón da lugar a un descenso en el volumen de microporos [12].

Los cambios en la porosidad de los carbones modificados térmicamente dependerán no sólo del volumen de gases liberados durante el tratamiento, sino también de la resistencia mecánica de las partículas de carbón. Así, está demostrado que los carbones de origen vegetal y obtenidos por activación química del material precursor presentan muy baja resistencia mecánica, por lo que los gases liberados durante el tratamiento podrían dar lugar a la rotura de las paredes de los poros, destruyendo porosidad y, como consecuencia, disminuyendo el área superficial [12].

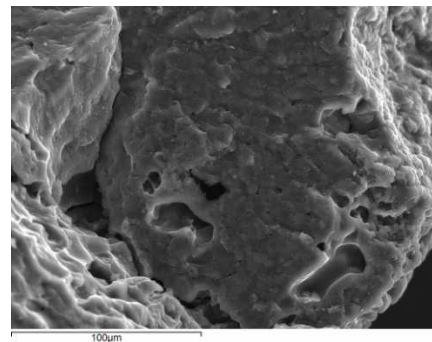
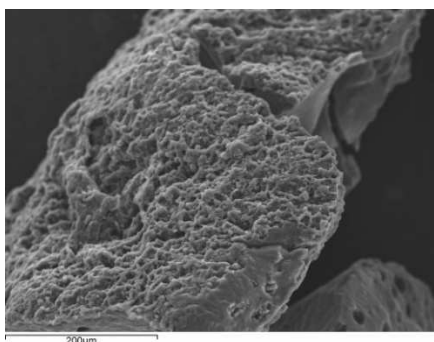
2.2. Caracterización morfológica.

En las Figuras 4.7 a-c) se muestran las imágenes de microscopía SEM tanto del carbón original como de las dos muestras modificadas con ácido nítrico y helio a alta temperatura.

a)



b)



c)

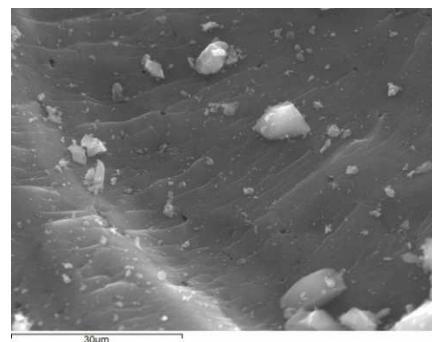
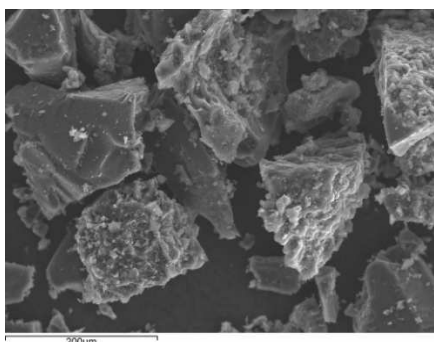


Fig. 4.7. Imágenes SEM (a) carbón procedente de hueso de melocotón (CUDU), (b) carbón tratado con ácido nítrico (CUDU-HNO₃), (c) carbón tratado térmicamente en atmósfera de helio (CUDU-He).

En las imágenes SEM del carbón original (Fig. 4.7 a) se observa una estructura porosa bien desarrollada. En la imagen de la izquierda se puede apreciar la superficie externa del material, formada por macro y mesoporos -cuyas paredes están bien definidas en la imagen-; a la derecha, se observa una superficie lisa -debida a una

fractura del material- con cavidades dispersas de varios tamaños en la superficie carbonosa.

Por tanto, se puede decir que el carbón activado sintetizado exhibe una estructura homogénea y altamente porosa, capaz de adsorber compuestos de diversa naturaleza.

Las fotografías correspondientes al carbón tratado con ácido nítrico (Fig. 4.7 b) muestran que el material mantiene la estructura porosa de la muestra original, debido probablemente a la eliminación de los agentes activantes. Lo mismo ocurre con el material tratado térmicamente (Fig. 4.7 c), que también presenta una morfología homogénea y similar a la del carbón sin modificar.

2.3. Caracterización de la química superficial.

En este apartado se muestran diferentes técnicas de caracterización de la química superficial de los sólidos sintetizados, con objeto de discernir cómo influyen las modificaciones realizadas en la química superficial de cada uno de los carbones.

En primer lugar, en la Figura 4.8 se muestran los espectros infrarrojos FTIR del carbón original y de los dos carbones modificados.

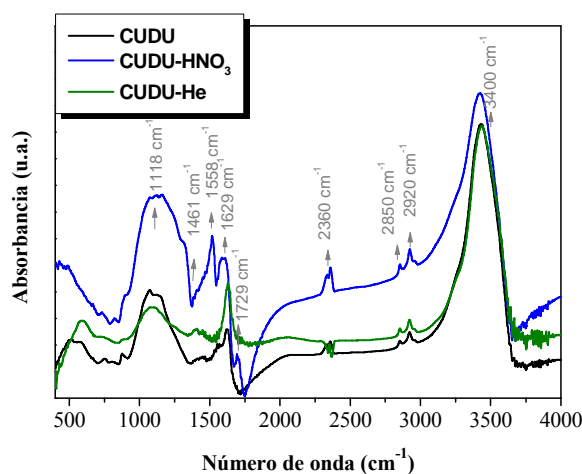


Fig. 4.8. Espectro FTIR de los adsorbentes carbonosos sintetizados.

En los espectros se observan las bandas características de materiales carbonosos, descritas en el apartado correspondiente a los materiales carbonosos comerciales, pero en mucha mayor intensidad, comparada con las encontradas para los materiales comerciales.

Generalmente, la activación con ácido fosfórico genera una cantidad significativa de grupos oxigenados superficiales de elevada estabilidad térmica que desorben como CO a elevadas temperaturas ($T > 700\text{ °C}$) [13].

Hay que reseñar también que la intensidad de las bandas es especialmente alta en el caso del carbón tratado con ácido nítrico, en particular, la banda de 1118 cm^{-1} , debida a grupos hidroxilo y carboxilatos.

Asimismo, la banda a 1729 cm^{-1} encontrada en el espectro del carbón modificado con ácido nítrico es específica de las distorsiones vibracionales de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ propios de los grupos carboxílicos [14]. Esta banda no existe en el carbón original ni en el tratado térmicamente con helio.

Además, la banda a 1629 cm^{-1} está presente en forma mucho más atenuada en el carbón oxidado que en los otros dos materiales. Esta banda es característica de grupos quinónicos [15]. Se puede inferir, por tanto, que el tratamiento con ácido nítrico ha reducido la cantidad de grupos quinónicos en la estructura del carbón y ha introducido nuevos grupos carboxílicos.

En cuanto a la posible formación de grupos nitrogenados sobre la superficie carbonosa del carbón oxidado como resultado de la reacción entre los grupos oxigenados superficiales y el ácido nítrico reportada por Akhter et al. [16], no se han encontrado bandas a 1667 , 2256 o 1525 cm^{-1} (respectivamente atribuibles a los grupos $-\text{O}=\text{N}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ y $-\text{NO}_2$). Consecuentemente, se demuestra la no presencia de grupos nitrogenados en la superficie del carbón tras el tratamiento de acidificación. Esto puede ser debido a que la temperatura del tratamiento en este caso ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) es superior a la empleada por Akhter ($22\text{-}55\text{ }^{\circ}\text{C}$) o a la presencia de fase acuosa en contacto con el carbón activado.

A continuación, en la Figura 4.9 se muestran los diagramas de descomposición térmica programada a la que se han sometido cada uno de los sólidos sintetizados. Generalmente, los grupos funcionales oxigenados se descomponen en CO y/o CO_2 , de manera que la cantidad de gas emitido y la temperatura son características de cada grupo funcional. En la Tabla 4.4 se muestran los intervalos de temperatura característicos de la descomposición térmica de materiales carbonosos.

La evolución de CO_2 se debe, principalmente, a grupos de carácter ácido fuerte, como carboxilos, anhídridos o lactonas, y la de CO es debida a grupos ácidos débiles como quinonas y fenoles. Se ha propuesto que los ácidos carboxílicos son los responsables de la evolución de CO_2 a baja temperatura, mientras que los anhídridos y lactonas lo son a alta temperatura. La descomposición de CO puede dar bandas a dos temperaturas, entre 600 y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17].

Se puede concluir a partir de estos análisis que el carbón obtenido en la síntesis original presenta una cantidad sustancial de grupos oxigenados de carácter ácido en su estructura. Así, muestra bandas en intervalos de alta temperatura, de 500 a 700 °C y de 800 a 900 °C, que se pueden asociar a grupos lactona y fenólicos, y carbonilos y quinónicos, respectivamente (Tabla 4.4). Además, el diagrama del carbón original revela la presencia de grupos carboxílicos, de 200 a 400 °C, que es muy posible que se hayan formado tras el contacto del carbón con la atmósfera, puesto que el material fue preparado a 435 °C, y a esa temperatura estos grupos no son estables [17].

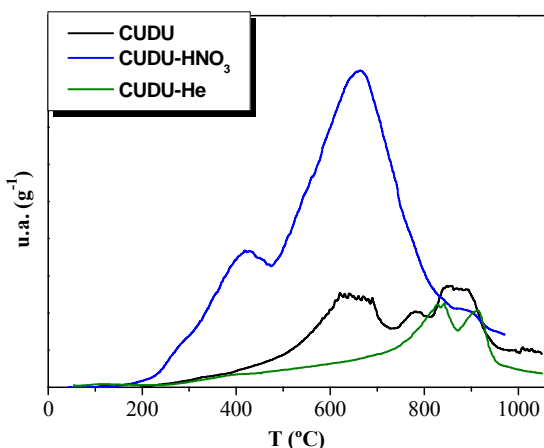


Fig. 4.9. Diagramas de descomposición térmica programada de los materiales carbonosos sintetizados.

Tabla 4.4. Intervalos de temperatura en la descomposición de los materiales carbonosos [15].

Grupo funcional	Producto de descomposición	Intervalo temperatura (°C)
Ácidos Carboxílicos	CO ₂ + H ₂ O	100-450
Grupos Hidroxilo		
Anhídridos	CO + CO ₂	300-400, 600-650
Lactonas	CO ₂	550-800
Fenoles	CO	500-750
Carbonilos	CO	650-950
Quinonas		

Asimismo, se comprueba que la oxidación con ácido nítrico genera numerosos grupos fenólicos y carbonilos, lo que es propio de este tipo de tratamientos. El carbón oxidado también muestra bandas a intervalos de menor temperatura (200-400 °C), correspondientes a grupos hidroxilo y ácidos carboxílicos, debido a que el material fue preparado a 80 °C, temperatura a la que estos grupos son estables [18].

Los resultados del diagrama de descomposición térmica muestran que buena parte de los grupos de baja temperatura -ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles- son eliminados por calentamiento del carbón a 875 °C, quedando únicamente presencia de grupos carbonilo y algunos quinónicos, que pueden conseguirse reducir o incluso eliminar totalmente a temperaturas de tratamiento superiores, de 1100 °C [18].

Con objeto de evidenciar que el tratamiento térmico realizado fue adecuado, y que la presencia de grupos funcionales de baja temperatura es debida al contacto posterior con la atmósfera, se realizaron dos modificaciones del carbón “*in situ*”, a 875 °C - idénticas condiciones a las empleadas en el reactor- y 1050 °C. Los diagramas de descomposición térmica programada de estos tratamientos, comparados con los del carbón tratado en el reactor, se recogen en la Figura 4.10.

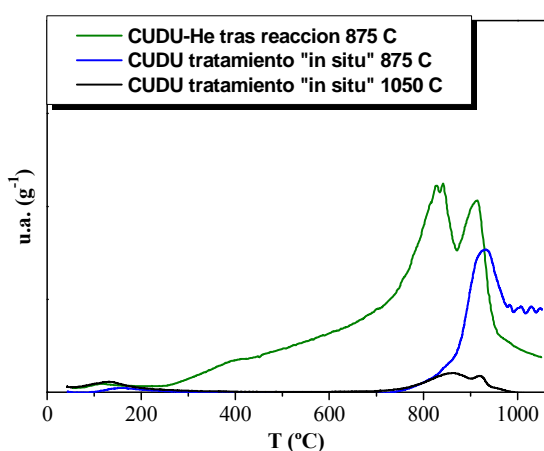


Fig. 4.10. Diagramas de descomposición térmica programada de los tratamientos térmicos “*in situ*”.

Se observa una clara diferencia en la presencia de grupos funcionales entre el carbón tratado en el reactor y expuesto posteriormente a la atmósfera y las muestras que fueron tratadas “*in situ*”, no presentando éstas últimas señal en el intervalo de baja temperatura. Este comportamiento es debido a la oxidación del carbón al entrar en contacto con la atmósfera, lo que genera la recuperación de buena parte de los grupos funcionales eliminados en el tratamiento térmico.

Asimismo, la cantidad de grupos de alta temperatura se ve considerablemente disminuida con el incremento de la temperatura de tratamiento, como se observa en el diagrama de descomposición del carbón tratado a 1050 °C.

En la Figura 4.11 se muestran los diagramas de potencial zeta frente a pH obtenidos en la determinación del punto isoeléctrico de los carbones sintetizados.

A través de esta medida, que informa sobre la naturaleza de las cargas superficiales externas del sólido, se comprueba que tanto el carbón original como el tratado con ácido presentan puntos isoeléctricos de 3,2 y 2,5, respectivamente, lo que corrobora el carácter ácido de ambos materiales.

Asimismo, no fue posible determinar el punto isoeléctrico en el caso del carbón tratado térmicamente con helio debido a una sobrecarga superficial del sólido.

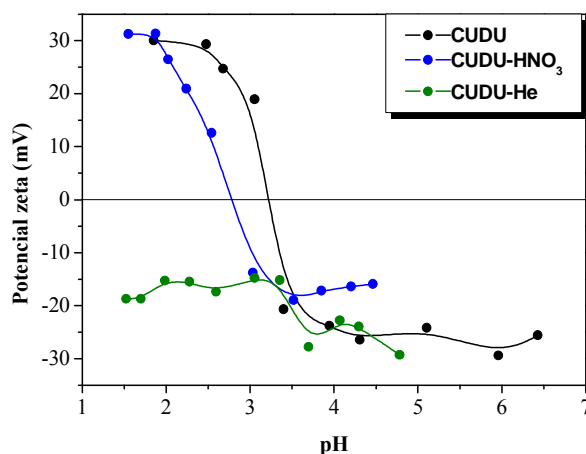


Fig. 4.11. Punto isoeléctrico de los materiales carbonos sintetizados.

En la Figura 4.12 se muestra el diagrama de potencial zeta frente a pH correspondiente al carbón activado F-400. En este caso, el valor del punto isoeléctrico encontrado está en torno a 5,0, poniéndose de manifiesto que los carbonos sintetizados presentan mayor carácter ácido que el carbón comercial.

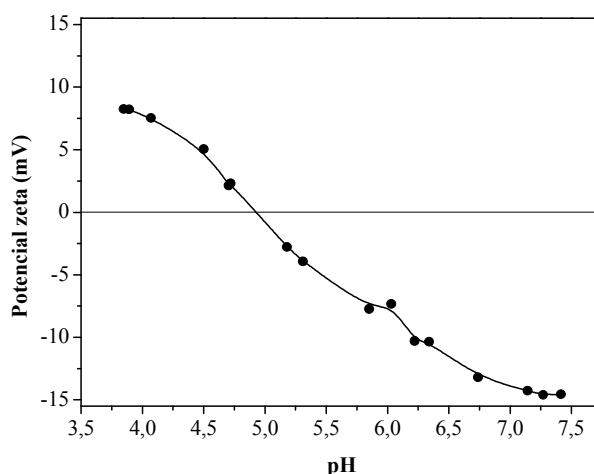


Fig. 4.12. Punto isoeléctrico del carbón activado F-400.

Para completar la caracterización de las cargas superficiales de los materiales, es necesario determinar el punto de carga cero (pH_{PCC}). Este valor, que hace referencia tanto a las cargas externas como internas de la superficie sólida o, lo que es lo mismo, al

carácter ácido-básico de los carbones, se relaciona con el contenido en oxígeno de los mismos [19].

En la Figura 4.13 se muestran los diagramas para la determinación del punto de carga cero (pH_{PCC}) de los materiales sintetizados; en la Tabla 4.5 vienen detallados dichos valores, así como las diferencias estimadas entre el valor del punto de carga cero y el del punto isoelectrico.

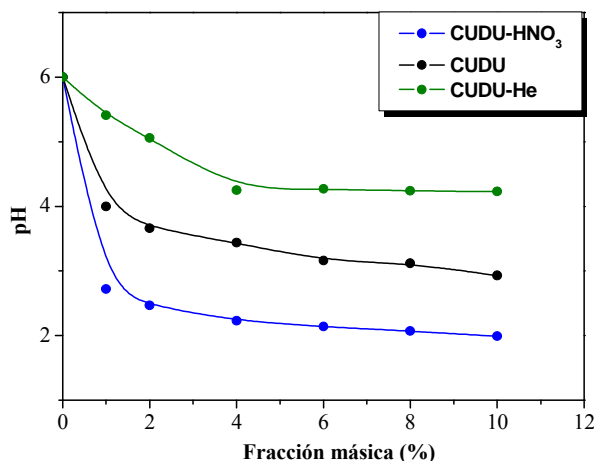


Fig. 4.13. Determinación del punto de carga cero de los carbones sintetizados.

Asumiendo que el pH del agua sin carbón es 6,0, se obtienen los valores de pH_{PCC} mostrados, que concuerdan efectivamente con la naturaleza ácida/básica de los carbones. De este modo, el carbón tratado con ácido nítrico presenta un valor de pH_{PCC} de 2,1, inferior al obtenido para el carbón original ($\text{pH}_{\text{PCC}} = 3,1$); por su parte, el carbón tratado térmicamente muestra un valor superior, 4,3, indicando un carácter ligeramente más básico.

Tabla 4.5. Valores de punto de carga cero y {P.C.C.-P.I.E.} de los carbones sintetizados.

Adsorbente	pH_{PCC}	{P.C.C.-P.I.E.}
<i>Carbón original</i>	3,1	-0,1
<i>Carbón CUDU</i>	4,3	-
<i>Carbón CUDU modif. He</i>	4,3	-
<i>Carbón CUDU modif. HNO₃</i>	2,1	-0,4

Como ya se apuntó en el capítulo 3. Materiales y métodos, la diferencia entre el punto de carga cero y el punto isoelectrico, {P.C.C.-P.I.E.}, se interpreta como una medida de la distribución de las cargas superficiales en los materiales carbonosos. En el caso del carbón oxidado, se observa que el punto isoelectrico es 0,4 menor que el punto de carga cero. Esto es indicativo de que los tratamientos de oxidación o la subsecuente exposición al aire de los carbones microporosos conducen a una distribución de carga no homogénea, de manera que la superficie externa se enriquece en grupos cargados negativamente. Valores de {P.C.C.-P.I.E.} más próximos a cero, como podría ser el

caso del carbón original, corresponden a una distribución más homogénea de las cargas superficiales del carbón [20].

Por último, como medida de caracterización de la acidez superficial de los sólidos se empleó la valoración potenciométrica con n-butilamina. Este método permite la determinación del número total de sitios ácidos, así como su fortaleza. El potencial inicial medido por el electrodo (E_i) indica la máxima fortaleza de los sitios ácidos superficiales y el valor para el que se alcanza una medida de potencial estable es el número total de sitios ácidos, expresado en mmol de n-butilamina. g^{-1} de sólido.

La fortaleza ácida puede ser asignada a los siguientes intervalos: sitios ácidos muy fuertes, $E_i > 100$ mV; sitios ácidos fuertes, $0 < E_i < 100$ mV, sitios ácidos débiles, $-100 < E_i < 0$ mV, sitios ácidos muy débiles, $E_i < -100$ mV [21-22].

En la Figura 4.14 se muestra el perfil de neutralización de los sitios ácidos determinados mediante la titulación potenciométrica con n-butilamina de los carbones sintetizados. El carbón original tiene sitios ácidos débiles ($E_i = -28,2$ mV), y presenta un número total de sitios ácidos de 2,0 mmol n-butilamina. g^{-1} de carbón. Asimismo, los resultados de acidez obtenidos por esta técnica para el carbón oxidado con ácido nítrico indican la presencia de sitios ácidos fuertes ($E_i = 1,6$ mV), aunque este valor también puede interpretarse como la coexistencia de sitios ácidos fuertes y débiles [23]. En este caso, a partir del diagrama de neutralización, se obtiene un número total de sitios ácidos de 3,5 mmol n-butilamina. g^{-1} de sólido, valor significativamente mayor que el obtenido para el carbón original.

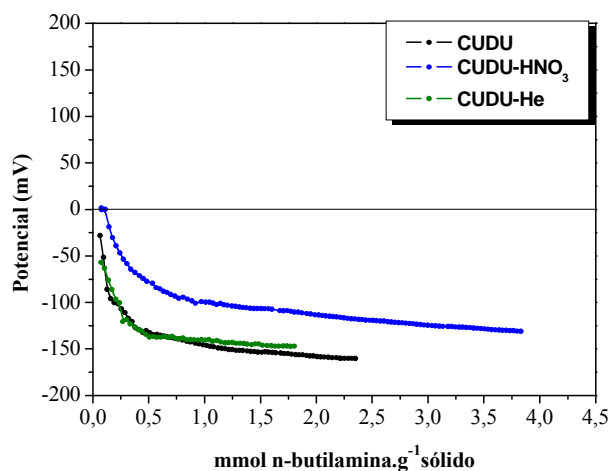


Fig. 4.14. Perfil de neutralización de sitios ácidos de los carbones sintetizados.

Asimismo, el carbón tratado térmicamente con helio desarrolló únicamente sitios ácidos débiles ($E_i = -56,9$ mV), de menor fortaleza que el carbón original, lo que concuerda con los resultados de caracterización obtenidos. Además, el número total de sitios ácidos fue de 0,5 mmol n-butilamina. g^{-1} de carbón, muy inferior al obtenido para los otros dos carbones.

3. Materiales arcillosos: Sepiolita.

En este apartado se muestran los resultados relativos a la caracterización textural, morfológica y química de la sepiolita comercial, suministrada por TOLSA, S.A. Previamente a su uso, la sepiolita fue purificada según el procedimiento descrito en bibliografía [24]. Consiste en preparar una suspensión de sepiolita en agua de concentración 10 g.L^{-1} y agitarla mecánicamente durante 24 horas. A continuación, se filtra la disolución sobrenadante y el sólido se lava en repetidas ocasiones hasta obtener un agua de lavado clara. Después, la sepiolita se seca en estufa a 105°C durante 24 horas. Por último, se tamiza en las fracciones deseadas y se almacena en estufa a 60°C .

3.1. Caracterización textural.

La caracterización de la superficie porosa de la sepiolita se realizó a través de la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K , así como de la distribución de tamaño de poros empleando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

En la Figura 4.15 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de la sepiolita. La isoterma de adsorción de la sepiolita se puede clasificar como tipo IV; esto es, la forma de la curva indica que el material presenta una estructura conformada por un alto porcentaje de meso y macroporosidad.

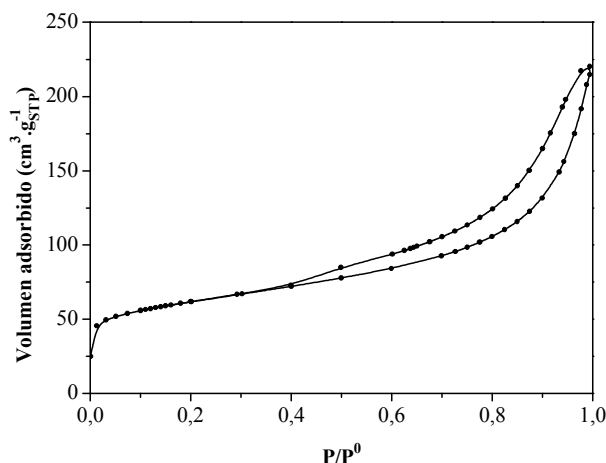


Fig. 4.15. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K sobre sepiolita.

Este sólido presenta a presiones medias un ciclo de histéresis tipo H1 (según la clasificación IUPAC [2]), caracterizado por que las dos ramas son paralelas y presentan cierta verticalidad, aunque no tan pronunciada como en el caso de los materiales comerciales mesoporosos (nanofibras y nanotubos de carbono), lo que le confiere menor grado de meso y macroporosidad.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores obtenidos para la superficie específica, superficie externa, volumen de meso y microporos de la sepiolita. El volumen de poros se ha determinado mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich.

Tabla 4.6. Propiedades texturales de la sepiolita determinados a partir de la isoterma de adsorción.

S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{poro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
221	592,6	134	0,27	0,10	0,17

La sepiolita presenta una superficie específica superior a la de las nanofibras y nanotubos de carbono, debido al mayor volumen de microporo exhibido por este material. Sin embargo, como se ha deducido por la forma de las isotermas y las ramas de histéresis, las nanofibras y nanotubos de carbono son materiales con mayor grado de meso y macroporosidad, presentando, concretamente en el caso de las nanofibras de carbón, un valor de superficie externa 1,3 veces superior al que ofrece la sepiolita.

En la Figura 4.16 se muestra la distribución de tamaño de poros de la sepiolita, obtenida a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 . En este caso, el tamaño de poros del material está centrado en el intervalo de la mesoporosidad, entre 3,6 y 15 nm.

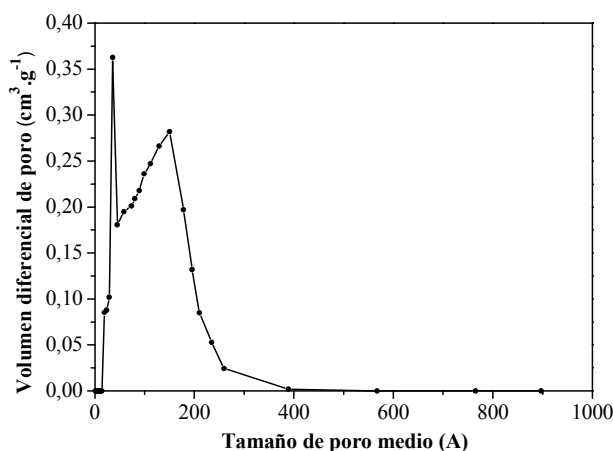


Fig. 4.16. Distribución de tamaño de poros de la sepiolita.

3.2. Caracterización morfológica.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido que se muestran en la Figura 4.17 han permitido estudiar la morfología del material.

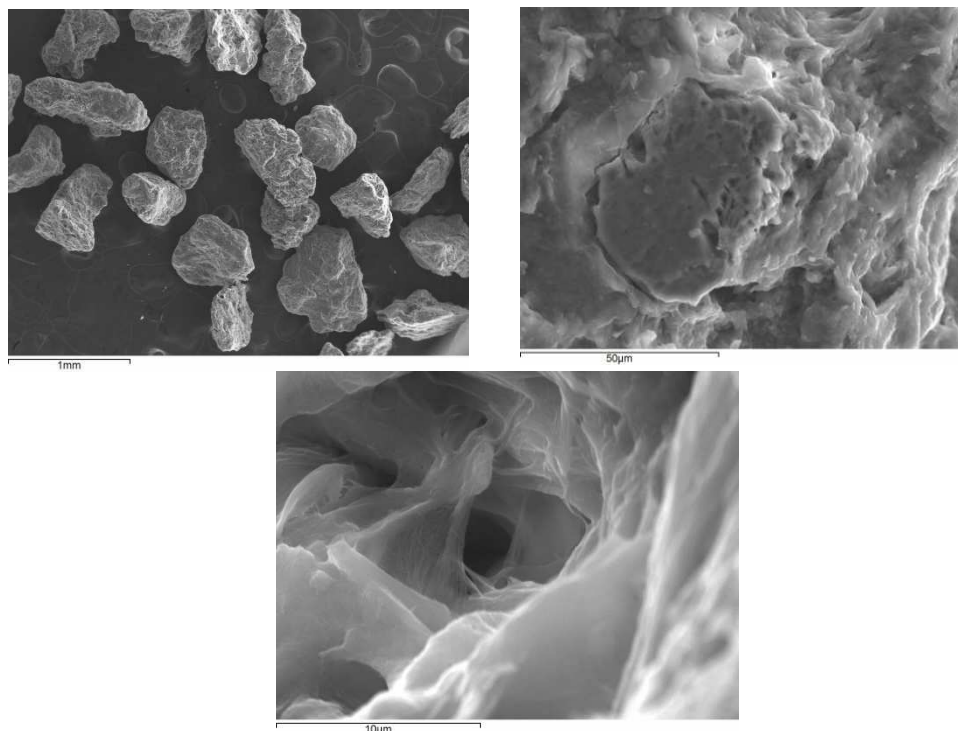


Fig. 4.17. Imágenes SEM de la sepiolita.

Se observa que al tratarse de un material tamizado a una fracción determinada, el tamaño de las partículas es bastante homogéneo. Al estudiar la estructura de estos gránulos, en las imágenes sucesivas de mayor aumento, se puede apreciar que están conformados por planos agregados, con bordes afilados. Asimismo, en estas imágenes se aprecia la estructura porosa del material, formada mayoritariamente por poros de gran tamaño.

3.3. Caracterización de la química superficial.

La caracterización de los grupos funcionales presentes en la estructura de la sepiolita se ha llevado a cabo a través del espectro de infrarrojo por transformada de Fourier mostrado en la Figura 4.18.

Las bandas observadas a elevado número de onda se deben a grupos hidroxilo y a moléculas de agua coordinadas a los diferentes cationes metálicos. El comportamiento en esta región del espectro es similar en todos los silicatos considerados, de manera que la eliminación de cationes octaédricos provoca la pérdida de las moléculas de agua y grupos hidroxilo que estaban unidos a ellos [25].

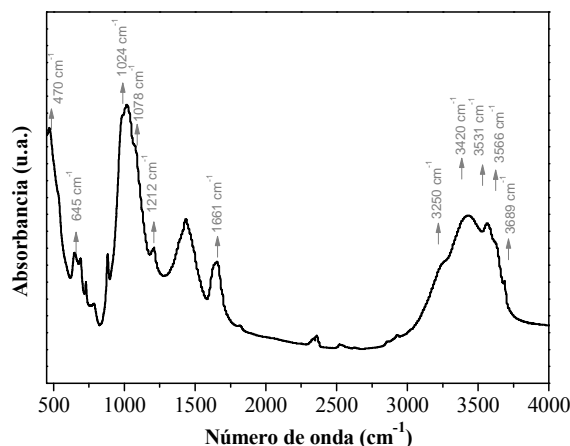


Fig. 4.18. Espectro FTIR de la sepiolita.

Las bandas características de estructuras de silicatos se encuentran entre 1400 y 400 cm^{-1} , fundamentalmente debidas a la presencia de enlaces Si-O y Mg-O de la red tetraédrica.

4. Conclusiones.

A continuación, se resumen los resultados más relevantes recogidos en el presente capítulo.

- Las isothermas de adsorción del carbón activado comercial F-400 y de la tela de carbón se clasifican dentro del tipo I o tipo Langmuir, y las correspondientes a las nanofibras y nanotubos de carbono dentro del tipo IV. Además, estos materiales presentan ciclos de histéresis tipo H1, característicos de materiales mesoporosos, mientras que la histéresis observada en el caso del carbón activado granular y la tela de carbón es del tipo H4, propia de poros estrechos en forma de hendidura.
- La tela de carbón presenta histéresis a baja presión, asociada con distorsiones en la textura del carbón.
- La superficie específica es significativamente menor en el caso de los materiales mesoporosos, así como el volumen de microporos, que es prácticamente insignificante. Por tanto, la superficie porosa de estos sólidos es casi en su totalidad debida a los macro y mesoporos.
- El carbón activado sintetizado a partir de hueso de melocotón y sus modificaciones tienen carácter microporoso (isoterma tipo I), si bien se ha introducido un grado de mesoporosidad superior al habitualmente encontrado en los materiales microporosos comerciales.

- En el caso del carbón tratado con ácido nítrico, la disminución de la superficie específica puede explicarse a través de la formación de nuevos grupos oxigenados a la entrada y en las paredes de los poros, que bloquean y estrechan los microporos.
- La disminución del área superficial asociada al tratamiento térmico del carbón está relacionada con la posible gasificación parcial del carbón, eliminándose buena parte de los grupos funcionales oxigenados presentes en la estructura original del mismo.
- Los espectros FTIR y los análisis de descomposición térmica programada revelan que el carbón original presenta grupos oxigenados de carácter fundamentalmente ácido: lactonas, fenoles, carbonilos y quinonas. La oxidación del material introduce grupos de menor temperatura (grupos hidroxilo y ácidos carboxílicos). El tratamiento térmico llevado a cabo a 875 °C no logra eliminar totalmente los grupos de alta temperatura (grupos carbonilo).
- Las medidas de punto isoeléctrico y punto de carga cero confirman la naturaleza ácida de los carbones sintetizados. La diferencia entre ambos valores permite establecer una interpretación de la distribución de cargas superficiales en los materiales.
- Los perfiles de neutralización de sitios ácidos con n-butilamina revelan que el material que contiene mayor cantidad de sitios ácidos y de mayor fortaleza es el carbón tratado con ácido nítrico.
- La sepiolita es un material mesoporoso, con ramas de histéresis de menor verticalidad que los sólidos comerciales mesoporosos, lo que le confiere menor grado de meso y macroporosidad. Presenta, sin embargo, mayor superficie específica, debido a su volumen de poros más elevado.

5. Bibliografía.

- [1] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, "On a theory of the van der Waals adsorption of gases", J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723-1732.
- [2] J.M. Martín Martínez, "Adsorción física de gases y vapores por carbones", Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones, Alicante, 1990.

- [3] J.C. Arnell, H.L. McDermott, "Surface Activity", Vol. 2, Butterworth, Londres, 1957.
- [4] D.H. Everett, "The Solid-Gas Interface", Vol. 2, Ed. E.A. Flood, Marcel Dekker, Nueva York, 1967.
- [5] J.M. O'Reilly, R.A. Mosher, "Functional groups in carbon black by FTIR spectroscopy", Carbon 21 (1983) 47-51.
- [6] R.M. Silverstein, G.C. Bassier, T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, 1991.
- [7] B.K. Pradhan, N.K. Sandle, "Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons", Carbon 37 (1999) 1323-1332.
- [8] J.J. Venter, M.A. Vannice, "Applicability of "drifts" for the characterization of carbon-supported metal catalysts and carbon surfaces", Carbon 26 (1988) 889-902.
- [9] C. Ishizaki, I. Martí, "Surface oxides structures on a commercial activated carbon", Carbon 19 (1981) 409-412.
- [10] A.N.A. El-Hendawy, "Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon", Carbon 41 (2003) 713-722.
- [11] J.W. Shim, S.J. Park, S.K. Ryu, "Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers", Carbon 39 (2001) 1635-1642.
- [12] C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-García, J.P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, "Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments", Langmuir 11 (1995) 4386-4392.
- [13] X. Wu, L.R. Radovic, "Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus", Carbon 44 (2006) 141-151.
- [14] A. Macías-García, M.A. Díaz-Díez, E.M. Cuerda-Correa, M. Olivares-Marín, J. Gañan-Gómez, "Study of the pore size distribution and fractal dimension of HNO₃-treated activated carbons", Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 5972-5975.

- [15] B.K. Pradhan, N.K. Sandle, "Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons", *Carbon* 37 (1999) 1323-1332.
- [16] M.S. Akhter, A.R. Chughtai, D.M. Smith, "Reaction of hexane soot with nitrogen dioxide/nitrogen oxide (N_2O_4)", *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5334-5342.
- [17] P.E. Fanning, M.A. Vannice, "A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation", *Carbon* 31 (1993) 721-730.
- [18] J.L. Figueiredo, "Functionalization of porous carbons for catalytic applications", *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 9351-9364.
- [19] L.R. Radovic, I.F. Silva, J.I. Ume, J.A. Menéndez, C.A. León y León, A.W. Scaroni, "An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons", *Carbon* 35 (1997) 1339-1348.
- [20] C.A. León y León, L.R. Radovic, "Effect of thermal and chemical pretreatments on the copper-catalyzed gasification of carbon in air", *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* 202 (1991) 967-974.
- [21] M. Abdollahi-Alibeik, I. Mohammadpoor-Baltork, Z. Zaghaghi, B.H. Yousefi, "Efficient synthesis of 1,5-benzodiazepines catalyzed by silica supported 12-tungstophosphoric acid", *Catal. Commun.* 9 (2008) 2496-2502.
- [22] F.J. Méndez, A. Llanos, M. Echeverría, R. Jáuregui, Y. Villasana, Y. Díaz, G. Liendo-Polanco, M.A. Ramos-García, T. Zoltan, J.L. Brito, "Mesoporous catalysts based on Keggin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiophene hydrodesulfurization", *Fuel* 110 (2013) 249-258.
- [23] R. Cid, G. Pecchi, "Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts", *Appl. Catal. A-Gen.* 14 (1985) 15-21.
- [24] M. Dogan, Y. Özdemir, M. Alkan, "Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite", *Dyes and Pigments* 75 (2007) 701-713.
- [25] M.A. Vicente-Rodríguez, M. Suárez, M.A. Bañares-Muñoz, J. Lopez-González "Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates", *Spectrochim. Acta A* 52 (1996) 1685-1694.

5. Cafeína



1. Introducción.

La **cafeína**, 1,3,7-trimetilxantina, es una sustancia estimulante, presente en diversos productos naturales como café, té, mate, cacao y numerosos productos alimenticios elaborados.

Es un sólido pulverulento, incoloro y amargo, aislado por primera vez por Runge del café en 1819 y del té en 1827, aunque su estructura química no fue descrita hasta 1875 por Fischer. Esta sustancia está presente en más de 60 especies diferentes de plantas y se puede considerar como la sustancia estimulante de mayor consumo y la más socialmente aceptada a nivel mundial [1].

La cafeína ha sido consumida durante siglos a pesar de los repetidos intentos de prohibir su uso por motivos morales, económicos, médicos o políticos. El consumo más importante de cafeína es debido fundamentalmente al café, té y refrescos. Se estima que en España el 80% de la población adulta ejerce un consumo medio de cafeína de entre 200 y 300 mg por persona y día (2-3 tazas de café). Hace unos años, la *Food and Drug Administration* (FDA) de EEUU limitó la cantidad de cafeína en las bebidas carbónicas a $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$, por considerarla una sustancia con potencial adictivo [2].

Otra fuente de origen de cafeína son los medicamentos, ya sean los que no requieren prescripción médica (OTC, *over the counter*) o los de prescripción. Se trata de fármacos para el asma y otras enfermedades pulmonares, analgésicos, estimulantes, sustancias para perder peso, medicamentos para el resfriado y diuréticos. Este tipo de formulaciones pueden llegar a contener hasta 200 mg de cafeína por comprimido [3].

Dado el consumo elevado de esta sustancia, está justificada su presencia en aguas de origen diverso, como ríos, humedales, aguas de pozo, marinas, aguas urbanas domésticas, aguas residuales industriales y hospitalarias. Así, la cafeína se ha convertido en uno de los agentes contaminantes del agua más importante, estando siempre presente en los efluentes de todas las estaciones depuradoras de aguas residuales. Debido a que la presencia de cafeína se debe casi exclusivamente al consumo humano, y a su carácter ubicuo, se ha convertido en sustancia trazador de la contaminación doméstica [4].

Una gran proporción de la cafeína consumida es metabolizada y únicamente el 3% de la cantidad ingerida es excretada a través de la orina en forma de sus principales metabolitos, paraxantina, teofilina y teobromina. Recientemente se ha indicado que la medición de la concentración de cafeína en los sistemas de agua municipales permite estimar con bastante precisión la contaminación fecal ocasionada exclusivamente por los seres humanos. Esto es de suma importancia, ya que permite identificar posibles vías de contaminación de las aguas superficiales con aguas fecales, exponiendo a la población a organismos patógenos [5-6].

Se estima que la concentración de cafeína en aguas fecales varía entre 20 y 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ y de 0,1 a 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en los efluentes de depuradoras. Se han reportado concentraciones en ríos, lagos y agua de mar que oscilan entre 3 y 1500 ng.L^{-1} , mientras que en aguas subterráneas los valores son muy inferiores, de 10 a 80 ng.L^{-1} [7-8].

Es de gran importancia la determinación de la persistencia de la cafeína en las aguas receptoras y de descarga. La cafeína se degrada mediante oxidación fotoquímica, pero lo hace lentamente, de manera que su principal mecanismo de eliminación es la biodegradación. Así, se ha estimado un tiempo de vida medio para esta sustancia que oscila entre 3,5 días y más de 3 meses [8].

En cuanto a sus propiedades físico-químicas, que influirán de forma significativa en el proceso de adsorción, se trata de una sustancia de carácter fundamentalmente hidrófilo, bastante soluble en agua y posee unas dimensiones moleculares que permiten su acceso incluso a nivel de los microporos que conforman algunas de las estructuras carbonosas estudiadas. Sus propiedades se resumen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Propiedades físico-químicas de la cafeína.

Masa molar (g.mol^{-1})	Log K_{ow}	pK_a	Solubilidad en agua (mg.L^{-1})	Dimensiones moleculares (nm)
194,2	-0,07 (exp) 0,16 (calc) [9]	10,4 0,6 [10]	21600	0,98 x 0,87 x 0,56 [11]

En virtud a estos datos, y dado que se han reportado concentraciones del orden de $\mu\text{g.L}^{-1}$ de cafeína en efluentes de estaciones depuradoras, es necesario implantar nuevos métodos de eliminación que permitan completar el efecto depurativo desarrollado en las plantas de tratamiento de aguas.

En este trabajo se ha estudiado la adsorción como tecnología de eliminación de cafeína del agua, estudiando tanto los procesos en estático como en dinámico, así como los parámetros que condicionan la eliminación del contaminante.

2. Adsorción de cafeína.

En este apartado se van a desarrollar los procesos de adsorción de cafeína en agua ultrapura, tanto en operación discontinua como continua, sobre diferentes materiales adsorbentes.

2.1. Carbón activado granular F-400.

La adsorción de contaminantes orgánicos en agua sobre carbón activado ha sido extensamente estudiada en la literatura. La capacidad de adsorción del carbón activado depende de los siguientes factores: a) la naturaleza del adsorbente (grupos funcionales superficiales, área específica y distribución de tamaño de poros, contenido en cenizas); b) la naturaleza del adsorbato (grupos funcionales, polaridad, hidrofobicidad, masa molar y tamaño, solubilidad y constante de disociación); c) condiciones de la disolución (pH, temperatura y concentración de adsorbato, presencia de compuestos competitivos, polaridad del disolvente) [12].

La adsorción de compuestos orgánicos presentes en aguas -habitualmente en forma de mezcla compleja- sobre carbones activados de tipo comercial ha sido ampliamente desarrollada en los últimos años, fundamentalmente como tratamiento complementario en la purificación de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales.

Haciendo una breve revisión bibliográfica de los trabajos de adsorción de compuestos orgánicos en fase acuosa, se pueden mencionar el estudio de Snyder et al. [13] en el que se tratan mezclas formadas por hasta 36 compuestos –entre otros, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, estradiol, ibuprofeno, triclosan- mediante adsorción combinada con procesos de membranas, la adsorción de compuestos fenólicos en trabajos de Dabrowski y Streat, respectivamente [14-15], adsorción de aminotriazol, 2-metil-isoborneol, fenol, bisfenol A, tricloroetileno y metil-ter-butil-éter [16-18], de anilina y nitrobenceno [19], ciclohexano [20] o benceno, dicloro-propano y tolueno [21].

2.1.1. Equilibrio de adsorción.

En primer lugar, se realizaron experimentos en modo estático con objeto de determinar la cinética del proceso y el equilibrio de adsorción. Para ello, se puso en contacto 0,25 L de

una disolución de cafeína en agua ultrapura, con concentración inicial, $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, con diferentes masas de carbón activado ($m = 0,0099; 0,0197; 0,0505; 0,07; 0,0899; 0,0997; 0,1107; 0,1156; 0,1198 \text{ g}$) en el sistema de agitación descrito en el capítulo 3.

La concentración de cafeína en las muestras líquidas tomadas a intervalos regulares de tiempo se determinó por HPLC en un equipo Varian con detector UV-vis “*diode array*”, bajo las siguientes condiciones: columna Mediterranea C18 250 mm longitud x 4,6 mm d.i. x 5 μm diámetro de partícula; empleando análisis en modo isocrático, acetonitrilo-agua (0,1% H_3PO_4) (20:80, v/v), con un caudal de fase móvil de $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$ y una longitud de onda de 270 nm.

Mediante un balance de adsorbato puede determinarse la capacidad de adsorción de cafeína sobre carbón activado F-400:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (5.1)$$

donde, C_0 y C_e (mg.L^{-1}) son las concentraciones de cafeína inicial y en el equilibrio, respectivamente; V (L) el volumen de disolución; y m (g) la masa de adsorbente usado.

En las Figuras 5.1 a-b) se muestran el tiempo de equilibrio determinado en la adsorción de cafeína, así como la isoterma de adsorción del sistema.

En la Fig. 5.1 a) se representa la evolución de la cantidad de cafeína adsorbida con el tiempo para una masa de carbón de 0,01 g. Se observa un incremento significativo de la capacidad de adsorción con el aumento del tiempo de contacto, debido a que inicialmente existe un gran número de sitios activos disponibles para la adsorción. Así, en las primeras 19 horas de operación se alcanza el 95% de la capacidad de adsorción total.

El tiempo de equilibrio estimado para la adsorción de cafeína, considerado como el tiempo al que la capacidad de adsorción se mantiene constante en un $\pm 5\%$ de su valor, es de 50 horas.

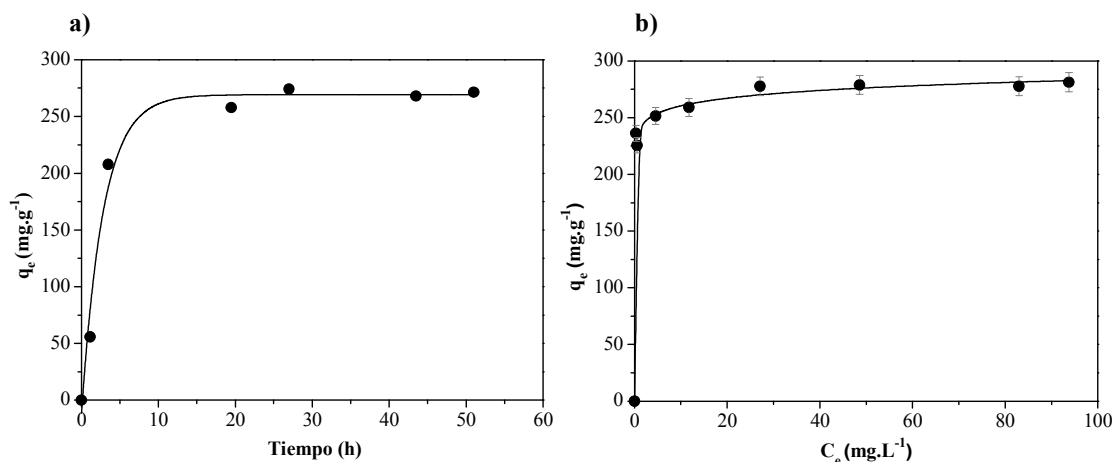


Fig. 5.1. (a) Determinación del tiempo de equilibrio, (b) Isotherma de adsorción de cafeína sobre carbón activado granular F-400 a 30°C.

El proceso de adsorción parece desarrollarse en dos etapas; una inicial en la que la cafeína se adsorbe rápidamente debido a la mayor disponibilidad y accesibilidad de los sitios de adsorción, ya que éstos están situados en la superficie externa del material, produciéndose enlaces de tipo físico, y otra etapa posterior, más lenta, en la que se produce la difusión del compuesto a los centros menos accesibles del carbón. Esta segunda etapa implica la formación de uniones de carácter químico -más fuertes- requiriéndose un mayor tiempo de contacto hasta alcanzar el equilibrio. Este comportamiento está en concordancia con lo observado por numerosos autores, como Mall et al. y Khattri y Singh, en sistemas de adsorción en discontinuo [22-23].

La molécula de cafeína presenta un diámetro molecular de 0,87 nm; asimismo, en la literatura se hace referencia a que el diámetro medio de poro para que se produzca la adsorción ha de ser de 1,3 a 1,8 veces superior al diámetro molecular del adsorbato [18]. Por tanto, teniendo en cuenta que la distribución de tamaño de poros del carbón activado tiene su máximo en 1,3 nm, parece que la difusión de cafeína a través de los microporos es teóricamente posible. Se puede afirmar, por tanto, que el volumen de microporo es la principal contribución al aumento de la capacidad de adsorción del sistema.

En la Fig. 5.1 b) se muestra la isoterma de adsorción de cafeína sobre carbón activado F-400, observándose un fuerte incremento de la capacidad de adsorción a bajas concentraciones, para después alcanzar una zona de saturación completa -monocapa- en la que se alcanza la máxima capacidad de adsorción. Esta isoterma se puede clasificar como subtipo H3 según la clasificación de Giles [24], indicando alta afinidad entre adsorbato y adsorbente.

El sistema cafeína-carbón activado F-400 presenta un valor de capacidad de adsorción bastante elevado, de 280 mg.g^{-1} . Esta capacidad de adsorción obtenida es significativamente superior a la encontrado en adsorbentes arcillosos de carácter mesoporoso, en concreto arcillas pilareadas modificadas y parcialmente calcinadas [10].

Las fuertes interacciones que se establecen entre las superficies carbonosas y las moléculas orgánicas presentes en disolución acuosa son debidas fundamentalmente, pero no con exclusividad, a interacciones de carácter hidrófobo. Así, los procesos de adsorción involucran también interacciones π - π entre la nube electrónica de la superficie carbonosa y las moléculas que poseen dobles enlaces C=C o anillos aromáticos, interacciones de carácter electrostático (debidas a cargas superficiales) y de tipo no electrostático -como puentes de hidrógeno- condicionadas por los grupos funcionales superficiales [25].

El mecanismo propuesto para la adsorción de cafeína sobre carbón activado sugiere la adsorción de los anillos aromáticos de la molécula de cafeína en paralelo a la superficie carbonosa, no existiendo en este caso efecto competitivo entre el adsorbato y las moléculas de agua por los sitios activos del carbón, dada la naturaleza anfótera de la superficie adsorbente.

Se han aplicado las ecuaciones de equilibrio de adsorción de Langmuir y Freundlich con objeto de correlacionar los datos experimentales obtenidos. Los parámetros de cada uno de los modelos aplicados y los coeficientes de correlación estimados se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción.

<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
$q_{\text{sat}} (\text{mg.g}^{-1})$	$b (\text{L.mg}^{-1})$	R^2	$K_F (\text{L.g}^{-1})$	n_F	R^2
271,0	16,2	0,9799	239,0	27,3	0,9961

Se puede concluir que el modelo que mejor reproduce los datos experimentales es el modelo de Freundlich. El valor del parámetro n_F es significativamente superior a 1, indicando que la adsorción de cafeína sobre el carbón activado es favorable [26].

a. Efecto de la temperatura.

Se ha estudiado, asimismo, el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del sistema. En la Figura 5.2 se muestran las isotermas de adsorción de cafeína sobre carbón activado a 30, 40 y 65 °C.

La capacidad de adsorción disminuye al aumentar la temperatura, concluyendo así que se trata de un proceso exotérmico, favorecido a bajas temperaturas. La misma tendencia se encontró en los resultados presentados por Navarrete et al. [27].

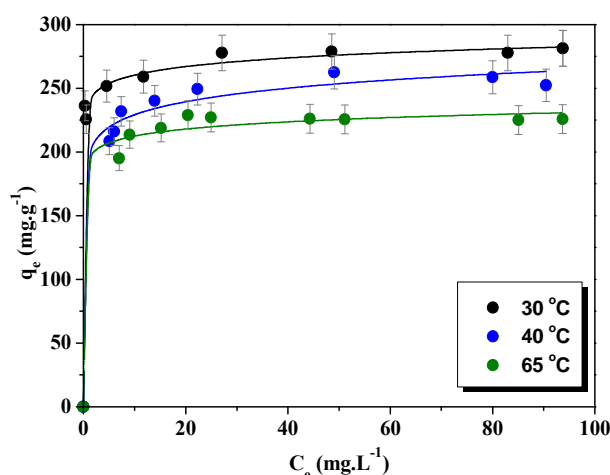


Fig. 5.2. Isotermas de adsorción de cafeína sobre carbón activado a diferentes temperaturas.

En la Tabla 5.3 se muestran los parámetros de ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich a las diferentes temperaturas estudiadas.

Tabla 5.3. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción de cafeína sobre carbón activado a diferentes temperaturas.

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	q_{sat} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F (L.g ⁻¹)	n_F	R^2
30 °C	271,0	16,2	0,9799	239,0	27,3	0,9961
40 °C	263,0	0,8	0,9970	198,0	16,0	0,9889
65 °C	232,0	1,0	0,9950	195,0	27,0	0,9888

Se observa que, a las temperaturas estudiadas, ambos modelos condujeron a buenos coeficientes de correlación, siendo algo más favorable el ajuste al modelo de Langmuir para los ensayos a 40° C y 65° C. En esta ecuación, el parámetro b representa la constante de afinidad que indica la fuerza con la que una molécula de adsorbato es retenida sobre la superficie del sólido. A medida que aumenta la temperatura, se reduce la capacidad máxima de adsorción predicha por el modelo de Langmuir, q_{sat} , disminuyendo también drásticamente el valor de la constante de afinidad.

b. Efecto del pH.

El pH de la disolución condiciona no sólo las especies predominantes en disolución sino también la carga neta superficial exhibida por el material carbonoso. En este sentido, se realizaron diferentes experimentos de adsorción a valores de pH en el intervalo de 3 a 9, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.3. El ajuste del pH se realizó adicionando pequeñas cantidades de $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ o $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ a las disoluciones de cafeína a tratar.

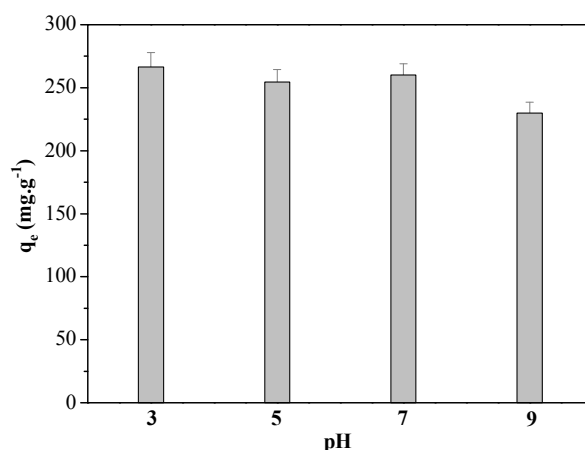


Fig. 5.3. Capacidad de adsorción de cafeína sobre carbón activado a diferentes valores de pH.

Se puede concluir que el pH de la disolución no tiene un efecto significativo sobre la capacidad de adsorción; tan solo se observa un descenso apreciable de la misma a pH 9. Para discutir la influencia de este parámetro en el proceso de adsorción, han de tenerse en cuenta tanto el diagrama de especiación de la cafeína, que se muestra en la Figura 5.4, como el valor del punto isoelectrico del carbón activado, $5,0 \pm 0,25$.

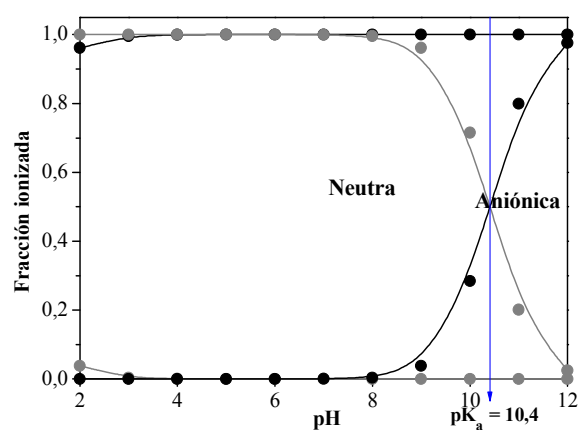


Fig. 5.4. Diagrama de especiación de la cafeína.

El proceso de adsorción de compuestos orgánicos está condicionado, entre otros aspectos, por la tendencia a ser ionizados o disociados en fase acuosa, expresada por el valor de la constante de disociación, pK_a [10]. El diagrama de especiación de la cafeína nos indica que ésta se encuentra no disociada en prácticamente todo el intervalo de valores de pH estudiado, excepto a valores de pH superiores a 10, a los que se encuentra en forma aniónica en disolución.

Por tanto, la adsorción está favorecida a valores de pH inferiores al pK_a de la cafeína, en los que la molécula se encuentra en estado neutro. A medida que aumenta el valor de pH, y superado el valor del punto isoeléctrico del carbón, la superficie carbonosa se encuentra cargada en forma negativa. A valores de pH 9, valor de entre los ensayados más próximo al punto de disociación aniónica de la molécula, se originarán fuerzas de repulsión entre los aniones en disolución y la superficie carbonosa que gradualmente se va cargando negativamente, haciendo que la adsorción se vea desfavorecida.

2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo.

El objetivo, en este caso, es la determinación de las curvas de rotura del sistema de adsorción cafeína-carbón activado granular F-400 siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3. Materiales y métodos.

Los estudios de adsorción en lecho fijo realizados evaluaron la influencia de las condiciones de operación, en concreto, de la concentración inicial de cafeína, caudal volumétrico y masa de adsorbente sobre las curvas de rotura. Las condiciones de operación utilizadas en cada experimento se detallan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción de cafeína en lecho fijo.

	Masa adsorbente (g)	Concentración inicial (mg L ⁻¹)	Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)
<i>Variación</i>	0,8	10,0	2,0
<i>concentración inicial</i>	0,8	15,0	2,0
<i>Variación caudal</i>	0,8	15,0	2,0
<i>volumétrico</i>	0,8	15,0	3,0
<i>Variación masa de</i>	0,6	15,0	3,0
<i>adsorbente (*)</i>	0,8	15,0	3,0
	1,0	15,0	3,0

(*) Las masas de adsorbente referidas, 0,6, 0,8 y 1,0 g corresponden a las longitudes de lecho de 6,0, 8,0 y 10,0 cm, respectivamente.

Se tomaron muestras a la salida del lecho a intervalos regulares de tiempo, realizando su análisis mediante Cromatografía Líquida a Alta Presión, en las mismas condiciones que

las indicadas en el apartado de adsorción en modo discontinuo. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en agua ultrapura, a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y pH natural.

En las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7 se muestran las curvas de rotura correspondientes a la adsorción de cafeína sobre carbón activado. Presentan un perfil en forma de S, característico de moléculas pequeñas, con estructura molecular simple, que les permite acceder al interior de los microporos, propiciando la saturación del lecho [28].

A continuación, se discutirá la influencia de las condiciones de operación ensayadas - longitud de lecho (equivalente a masa de adsorbente), concentración inicial y caudal volumétrico- sobre el tiempo de rotura y la forma de las curvas de rotura.

a. Efecto de la concentración inicial.

El efecto de esta variable sobre las curvas de rotura se investigó trabajando con dos valores diferentes de concentración inicial, 10,0 y 15,0 mg.L^{-1} . La masa de adsorbente empleada fue de 0,8 g y el caudal volumétrico 2,0 mL.min^{-1} . Las curvas de rotura obtenidas se muestran en la Figura 5.5.

Se observa que las curvas de rotura presentan idéntica forma y similar pendiente, indicando que la variación de concentración no afecta sensiblemente a la velocidad del proceso de adsorción [29-30].

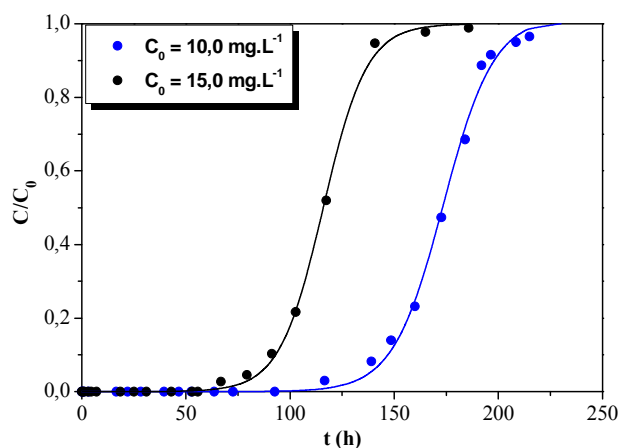


Fig. 5.5. Curvas de rotura de la adsorción de cafeína sobre carbón activado a diferentes valores de concentración inicial.

b. Efecto del caudal volumétrico.

La influencia del caudal volumétrico sobre el proceso de adsorción en dinámico fue ensayada a 2,0 y 3,0 mL.min^{-1} , empleando un valor de concentración inicial de cafeína de

15,0 mg.L⁻¹ y una masa de adsorbente de 0,8 g. Las curvas de rotura obtenidas se muestran en la Figura 5.6.

A medida que el caudal volumétrico se incrementa, además de producirse la disminución del tiempo de rotura, se obtiene una curva de pendiente ligeramente más pronunciada, lo que sugiere que la transferencia de materia externa influye sobre la velocidad del proceso de adsorción [31].

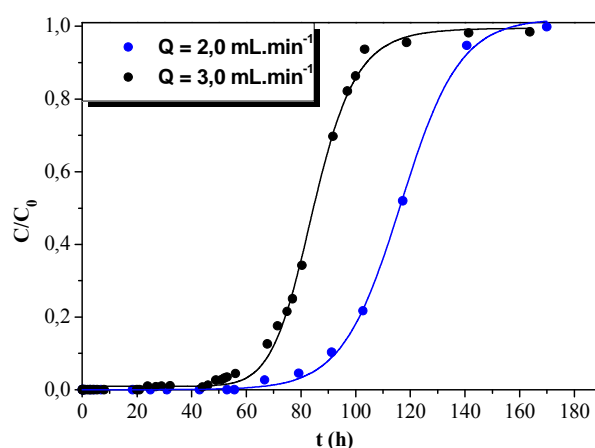


Fig. 5.6. Curvas de rotura de la adsorción de cafeína sobre carbón activado a diferentes caudales.

Por tanto, se puede afirmar que el proceso, en términos cinéticos, se ve favorecido a mayores caudales de operación, lo que conlleva un menor valor de la resistencia de transferencia de materia externa.

c. Efecto de la masa de adsorbente.

La Figura 5.7 ilustra el efecto de la masa de adsorbente –o lo que es equivalente, la longitud de lecho de adsorbente–, que varía entre 0,6 y 1,0 g, sobre el proceso de adsorción en columna, empleando una concentración inicial de 15,0 mg.L⁻¹ y un caudal volumétrico de 3,0 mL.min⁻¹.

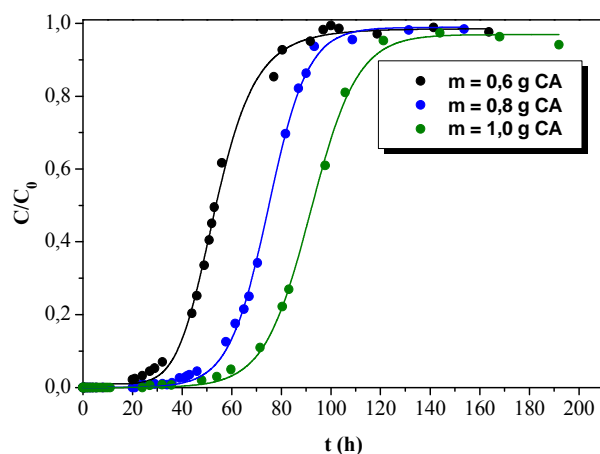


Fig. 5.7. Curvas de rotura de la adsorción de cafeína sobre carbón activado a diferentes masas de adsorbente.

El tiempo de rotura se incrementa cuando aumenta la masa de adsorbente de 0,6 a 1,0 g; así, los tiempos de rotura correspondientes a $C/C_0 = 0,02$ toman valores de 19,1, 47,6 y 48,5 horas para los lechos con masas de 0,6, 0,8 y 1,0 g, respectivamente. Del mismo modo, los tiempos de saturación (para $C/C_0 = 0,95$) correspondientes son de: 91,8, 114 y 121 horas.

d. Determinación de parámetros de adsorción.

A partir de los datos experimentales obtenidos, se han determinado algunos parámetros, característicos de los procesos de adsorción, que ayudan a comprender mejor el proceso y resultan útiles en el posible escalado a una operación industrial. Se trata de la capacidad de adsorción a tiempo de rotura (q_r , para $C/C_0 = 0,02$), capacidad de adsorción a tiempo de saturación (q_s , para $C/C_0 = 0,95$), longitud de la zona de transferencia de materia (ZTM), la fracción de lecho utilizado (FLU) y el coeficiente global de transferencia de materia (K_{La}).

Las capacidades de adsorción a saturación y en el punto de rotura se calculan a partir de un balance de materia a la columna, mediante el empleo de la concentración de cafeína a la salida del lecho, y a partir de las curvas de rotura experimentales; teniendo en cuenta que el área situada por encima de la curva hasta el punto de rotura es proporcional al valor de q_r y la correspondiente al punto de saturación, es proporcional al valor de q_s .

De este modo, se obtienen las siguientes expresiones que permiten el cálculo de las capacidades de adsorción a partir de los datos experimentales procedentes de las curvas de rotura [32]:

$$q_s = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \cdot \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0}\right) \cdot dt \quad (5.2)$$

$$q_r = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \cdot \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0}\right) \cdot dt \quad (5.3)$$

Asimismo, el ancho y la forma de la zona de transferencia de materia dependen de la isoterma de adsorción, del caudal y de la velocidad de difusión en los poros, entre otros factores. Se han propuesto varios métodos teóricos que permiten predecir la zona de transferencia de materia y los perfiles de concentración en el lecho. Los resultados que proporcionan pueden ser inexactos a causa de muchas incertidumbres debidas a los patrones de flujo y a las correlaciones empleadas. Por tanto, está más justificada la necesidad de realizar experimentos a escala de laboratorio para determinar los resultados [33].

El grado de utilización de la columna y los valores de longitud de la zona de transferencia de materia están directamente relacionados con las capacidades de adsorción a saturación y en el punto de rotura.

La longitud de la zona de transferencia de materia (ZTM), región definida como la zona donde la concentración en la fase líquida está cambiando y se está produciendo la transferencia de materia hacia el adsorbente, se calcula a partir de la relación entre la capacidad de adsorción a rotura y a saturación:

$$ZTM = Z \cdot \left(1 - \frac{q_r}{q_s}\right) \quad (5.4)$$

Valores bajos de la longitud de la zona de transferencia de materia son indicativos de alta eficiencia del proceso de adsorción, que a su vez dependen de las condiciones de operación [33-34]; de manera que cuando aumenta la eficiencia del proceso de transferencia de materia, este valor tiende a la condición ideal en que la zona de transferencia de materia es nula y la curva de rotura presenta la forma de una función escalón.

La fracción de lecho utilizado (FLU) se calcula mediante la relación entre las capacidades a rotura y saturación, según la Ecuación:

$$FLU = \frac{q_r}{q_s} \quad (5.5)$$

Este parámetro está directamente relacionado con la longitud de la zona de transferencia de materia, que representa la fracción de lecho no completamente saturado [32].

Por último, para el cálculo del coeficiente global de transferencia de materia ($K_L a$) se ha utilizado un modelo propuesto por Kananpanah et al. [35] a partir de la ecuación diferencial de conservación de adsorbato en el lecho:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \rho \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (5.6)$$

que combinada con la isoterma de equilibrio de Freundlich conduce a la siguiente expresión:

$$t = t_{0,5} + \frac{\rho \cdot K_F \cdot C_0^{n_F-1}}{\varepsilon \cdot K_L a} \left[\int_{1/2}^X \frac{1}{X - X^{1/n_F}} dX \right] \quad (5.7)$$

donde X se define como C/C_0 y $t_{0,5}$ es el tiempo de operación para el que se alcanza el 50% de la saturación en el lecho.

Derivando la expresión anterior, se llega a la ecuación que relaciona los datos cinéticos con el coeficiente global de transferencia de materia, $K_L a$:

$$\left(\frac{dX}{dt} \right)_{X=0,5} = \frac{\varepsilon \cdot K_L a}{\rho \cdot K_F \cdot C_0^{n_F-1}} \cdot (X - X^{1/n}) \quad (5.8)$$

donde $\left(\frac{dX}{dt} \right)$ representa la pendiente de C/C_0 respecto al tiempo de operación.

En la Tabla 5.5 se muestran los valores de los parámetros determinados para cada una de las condiciones experimentales ensayadas.

Tabla 5.5. Parámetros de adsorción de cafeína en lecho fijo sobre carbón activado F-400.

<i>Parámetro</i>	Masa de adsorbente (g)			Concentración inicial (mg.L ⁻¹)		Caudal volumétrico (mL.min ⁻¹)	
	0,6	0,8	1,0	10,0	15,0	2,0	3,0
<i>q_r (mg.g⁻¹)</i>	125,4	151,7	150,3	171,9	147,5	147,5	151,7
<i>q_s (mg.g⁻¹)</i>	239,8	247,4	224,9	252,1	255,4	255,4	247,4
<i>ZTM (cm)</i>	2,86	3,10	3,32	2,55	3,38	3,38	3,10
<i>FLU (adim.)</i>	0,52	0,61	0,67	0,68	0,58	0,58	0,61
<i>K_{La} (h⁻¹)</i>	1635	1090	895	1113	759	759	1090

Como se puede comprobar en la Tabla, el valor experimental de la capacidad de adsorción de cafeína a saturación es algo inferior al valor de capacidad máxima obtenido en la isoterma de adsorción, 280 mg.g⁻¹. Esto es indicativo de que realmente no se ha alcanzado el equilibrio en el sistema de adsorción, lo que ocurre generalmente en los lechos adsorbedores a escala industrial [36].

Esto es debido a que la adsorción de contaminantes orgánicos en materiales carbonosos involucra dos etapas: una inicial, más rápida, y otra posterior, más lenta, en la que se produce la difusión del adsorbato en los microporos más internos del carbón. Esta segunda etapa implica la formación de uniones más fuertes que probablemente requieren mayor tiempo de operación y, fundamentalmente, un grado de contacto más íntimo del que tiene lugar en el lecho de adsorción.

Los valores de capacidad de adsorción a saturación se mantienen constantes en las diferentes condiciones de operación a excepción del caso en el que se varía la concentración inicial, comprobándose que un incremento de la concentración implica un aumento de la capacidad de adsorción a saturación, y un descenso en la capacidad de adsorción a rotura, lo que conduce a una peor utilización del lecho (valor superior de zona de transferencia de materia).

Asimismo, un incremento en la longitud de lecho empleada conduce a un aumento en el valor de la longitud de la zona de transferencia de materia. Esto sucede así debido a que las longitudes de lecho ensayadas no son lo suficientemente elevadas y diferentes entre sí como para asegurar que el perfil de concentración está totalmente desarrollado. En este

escenario, y operando a iguales valores de caudal volumétrico y concentración, los valores de zona de transferencia de materia deberían mantenerse constantes [34].

El aumento del caudal volumétrico provoca un incremento del coeficiente global de transferencia de materia, afectando positivamente al proceso de transferencia de materia. Esto es concordante con el aspecto de las curvas de rotura.

e. Modelado de las curvas de rotura.

Los tiempos de operación en columnas de adsorción a escala industrial pueden determinarse a partir de datos experimentales obtenidos en el laboratorio y a escala piloto. De entre los modelos matemáticos recogidos en bibliografía, uno de los más empleados es el propuesto por Adams y Bohart [37], originalmente descrito para la adsorción de cloro sobre carbón. Aunque el trabajo original de Adams-Bohart se desarrolló para adsorción en fase gas, posteriormente ha sido aplicado con éxito en la descripción de diversos sistemas en fase líquida.

El modelo de Adams-Bohart está basado en la teoría de reacción superficial, y asume que el equilibrio no es instantáneo y que la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y a la concentración de las especies en disolución, y es usado para describir la parte inicial de la curva de rotura.

La ecuación de Adams-Bohart predice la relación entre la longitud de lecho, Z , y el tiempo de servicio, t . Este modelo considera que la difusión intraparticular y la transferencia de materia externa son despreciables, y que la cinética del proceso está controlada por la reacción química superficial entre adsorbato y adsorbente. Esta ecuación toma la expresión siguiente (Ecuación 2.13 en el Capítulo 2):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K \cdot q_0 \cdot Z}{V_L} - K \cdot C_0 \cdot t \quad (5.9)$$

donde K ($L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$) es la constante de velocidad del proceso; q_0 ($mg \cdot L^{-1}$) la capacidad de adsorción, V_L ($m \cdot h^{-1}$) la velocidad lineal de flujo y Z (m) la longitud del lecho de carbón.

De acuerdo con la Ecuación 5.9, en la Figura 5.8 se han representado las curvas de rotura experimentales para las tres masas de carbón ensayadas junto con las curvas teóricas obtenidas a partir de la aplicación del modelo de Adams-Bohart. Puesto que esta ecuación está indicada para describir la parte inicial de la curva de rotura, sólo se muestra dicha parte, en la que el ajuste al modelo es aceptable.

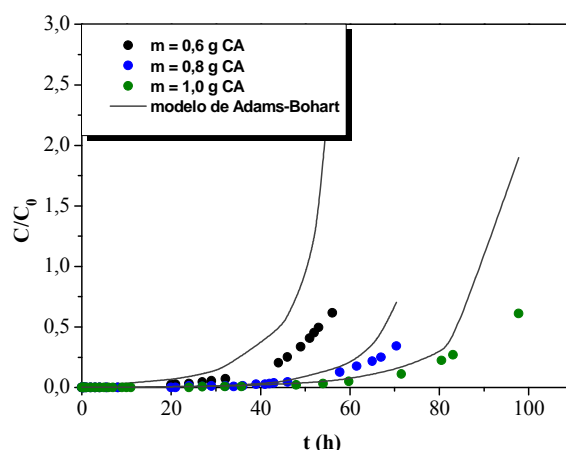


Fig. 5.8. Curvas de rotura experimentales y predichas por el modelo de Adams-Bohart para la adsorción de cafeína sobre carbón activado F400.

Asimismo, a partir del ajuste a los datos experimentales, se determinaron los valores de constante de velocidad, $K = 0,005 \text{ L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$, y de capacidad de adsorción, $q_0 = 152,2 \text{ mg.g}^{-1}$. Se calculó, además, el valor de la estimación del error por el método estándar (SE), entre la capacidad teórica y la experimental:

$$SE = \sqrt{\frac{(q_{0\text{exp}} - q_{0\text{cal}})^2}{N}} \quad (5.10)$$

donde, $q_{0\text{exp}}$ y $q_{0\text{cal}}$, son las capacidades de adsorción experimental y calculada por el modelo teórico, respectivamente, y N es el número de puntos experimentales. Este parámetro toma un valor de 1,9, indicando una estimación satisfactoria de la capacidad de adsorción.

El que el modelo de Adams-Bohart únicamente reproduzca adecuadamente la parte inicial de la curva de rotura se puede explicar por dos causas. Por una parte, sucede que los perfiles de concentración experimentales no están totalmente desarrollados, presentando una velocidad de avance del frente de concentración variable, supuesto que este modelo no tiene en consideración.

En segundo lugar, se trata de un modelo sencillo -supone que no existen resistencias difusionales en el proceso de adsorción- que no es capaz de predecir adecuadamente un mecanismo complejo en el que existe más de una etapa limitante de la velocidad de adsorción [38].

2.2. Tela de carbón FM-100.

Se ha estudiado la adsorción de cafeína presente en agua ultrapura sobre una tela de carbón comercial Zorflex FM-100, proporcionada por Chemviron Carbon.

Las telas de carbón activado son materiales con un gran desarrollo de microporosidad y elevada superficie específica que les hace muy atractivas para su uso como adsorbentes tanto en fase gas como líquida. Debido a su conformación morfológica, en forma fibrosa, presentan propiedades cinéticas especialmente interesantes en los procesos de adsorción de contaminantes orgánicos. Así, han sido empleadas por numerosos investigadores en la eliminación de compuestos orgánicos presentes en disolución acuosa [39-42].

Se ha trabajado en este caso operando en lecho fijo, según se detalla en el Capítulo 3, obteniéndose las curvas de rotura características del sistema para dos concentraciones iniciales de cafeína. Las condiciones de operación ensayadas son las que se detallan en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción de cafeína en lecho fijo.

	Masa adsorbente (g)	Concentración inicial (mg L ⁻¹)	Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)
<i>Variación</i>	0,8	10,0	2,0
<i>concentración inicial</i>	0,8	15,0	2,0

En la Figura 5.9 se muestran las curvas de rotura correspondientes.

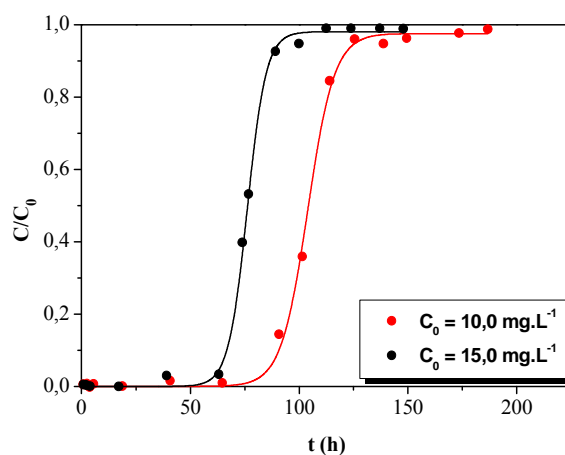


Fig. 5.9. Curvas de rotura de la adsorción de cafeína sobre tela de carbón a diferentes valores de concentración inicial.

Lógicamente, el tiempo de rotura es más elevado para la menor concentración inicial. Asimismo, en este caso, se observa que la curva de rotura obtenida empleando una concentración inicial de $15,0 \text{ mg.L}^{-1}$ presenta mayor pendiente que la correspondiente a 10 mg.L^{-1} .

Los parámetros de adsorción calculados, capacidades de adsorción a tiempos de rotura y saturación, longitud de la zona de transferencia de materia, fracción de lecho utilizado y porcentaje de cafeína eliminada en el lecho, se recogen en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Parámetros de adsorción de cafeína en lecho fijo sobre tela de carbón.

<i>Parámetro</i>	Concentración inicial (mg.L^{-1})	
	10,0	15,0
<i>q_r (mg.g^{-1})</i>	118,7	141,6
<i>q_s (mg.g^{-1})</i>	153,1	169,2
<i>ZTM (cm)</i>	1,79	1,31
<i>FLU (adim.)</i>	0,76	0,84
<i>Y (%)</i>	54,64	50,85

Valores superiores de la concentración inicial incrementan las capacidades de adsorción a rotura y saturación debido a la existencia de una mayor fuerza impulsora, que permite superar las resistencias a la transferencia de materia externa. Esto hace suponer que el aumento en la concentración inicial de adsorbato afecta la velocidad de adsorción, haciendo que el proceso esté más favorecido a concentraciones iniciales superiores, produciéndose un descenso de la longitud de la zona de transferencia de materia [43].

La misma tendencia fue observada por otros autores, como Goel et al. [44] en la adsorción de plomo sobre carbón activado granular, demostrando que el gradiente de concentración afecta significativamente la velocidad de saturación del lecho, el porcentaje de saturación alcanzado y el tiempo de rotura; en otras palabras, el proceso de transferencia de materia depende del gradiente de concentración.

En la Figura 5.10 se representan las curvas de rotura obtenidas junto a las correspondientes al carbón activado granular F-400, para las mismas condiciones de masa

de adsorbente y caudal volumétrico. Se observa que la cinética de adsorción es considerablemente más rápida en el caso de la tela de carbón.

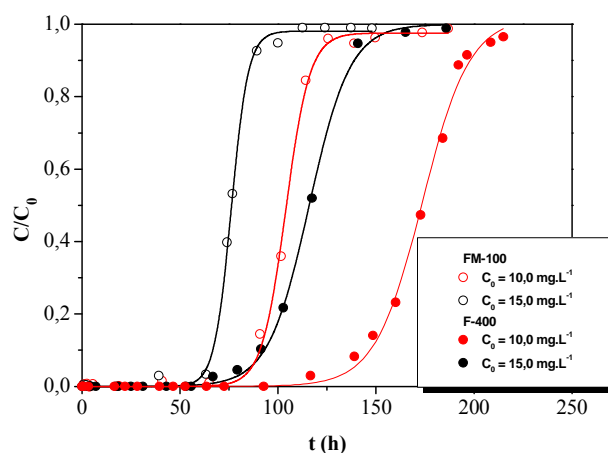


Fig. 5.10. Curvas de rotura de la adsorción de cafeína sobre tela de carbón comparadas con la adsorción sobre carbón activado granular.

Esto es debido a que, en la tela de carbón, los microporos están directamente conectados al área superficial externa, de modo que se minimiza la resistencia a la difusión en los poros [40, 45]. Además, como se puso de manifiesto en el Capítulo 4. Caracterización de materiales, la tela de carbón presenta una distribución de tamaño de poro centrada en un valor superior al del carbón activado (1,5 vs. 1,3 nm), contribuyendo también a hacer más accesible la microporosidad del adsorbente [46].

2.3. Nanofibras y nanotubos de carbono.

Tras el estudio de adsorbentes microporosos para la adsorción de cafeína, se procede a continuación a ensayar la eliminación de este compuesto del agua empleando materiales comerciales de carácter mesoporoso, como son las nanofibras y nanotubos de carbono.

Se estudiarán la cinética del proceso de adsorción, la capacidad de adsorción, y la influencia en la adsorción de las condiciones de operación.

La diferencia entre ambos materiales radica en su estructura, ya que las nanofibras de carbono no presentan canales concéntricos en su morfología interna, cosa que ocurre en el caso de los nanotubos de carbono. Las nanofibras son filamentos de carbono con diámetros que varían de 20 a 80 nm, mientras que los nanotubos están constituidos por uno o varios tubos concéntricos de estructura gráfica con una separación entre ellos de 0,34 a 0,36 nm.

Su naturaleza pulverulenta dificulta su manejo y empleo en lechos de adsorción, puesto que generarían grandes pérdidas de presión. Se está estudiando la preparación de materiales

híbridos y *composites* de estos materiales, que facilitarían su aplicación en configuraciones en columna [47-48].

En los últimos años han aumentado considerablemente las publicaciones relativas al uso de nanotubos de carbono, ya sea como catalizadores o como adsorbentes en tratamientos de aguas residuales. Así, se han empleado como adsorbentes de diferentes compuestos como el hexafluoruro de azufre [49] y el tiofeno [50], de pesticidas tales como 2, 4, 6-triclorofenol [51], diurón y diclobenilo, de metales [52], colorantes [25, 53] y compuestos fenólicos [54].

En las Figuras 5.9 a-b) se muestran el tiempo de equilibrio y la isoterma de adsorción, respectivamente, para la adsorción de cafeína sobre nanotubos y nanofibras de carbono.

En la Fig. 5.9 a) se muestra la variación de la capacidad de adsorción frente al tiempo para una masa de adsorbente de 0,05 g, en ambos casos. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de las nanofibras y nanotubos de carbono es inferior al encontrado para carbón activado, pudiendo cifrarse en 20 horas. Esto es debido al carácter mesoporoso del material, que posee un pequeño porcentaje de microporosidad, lo que hace que el acceso al interior del poro no esté limitado por impedimentos estéricos.

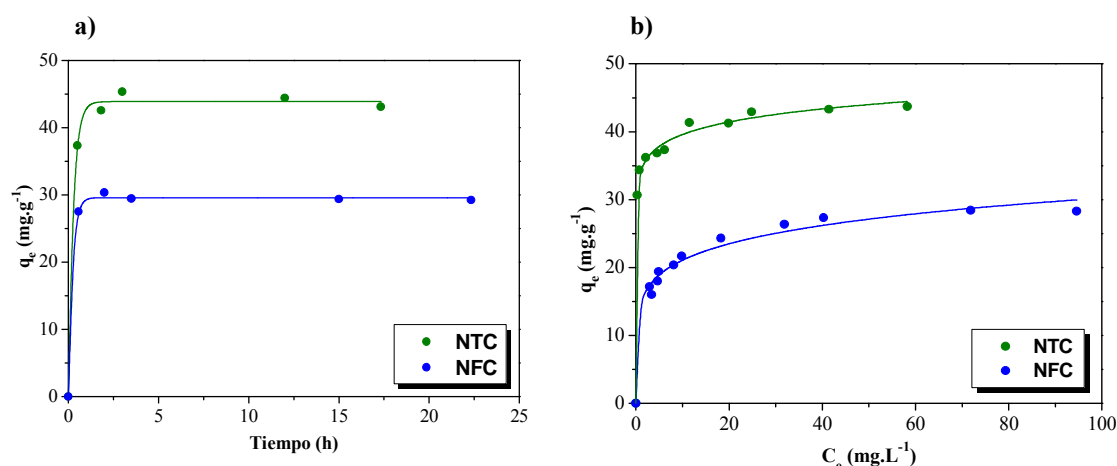


Fig. 5.9. (a) Determinación del tiempo de equilibrio para una masa de carbón de 0,03 g, (b) Isotermas de adsorción de cafeína sobre nanofibras y nanotubos de carbono a 30°C.

Las isotermas de adsorción de cafeína sobre nanofibras y nanotubos de carbono, que se muestran en la Figura 5.9 b) se pueden clasificar en ambos casos como H3 según la clasificación de Giles [24], indicando gran afinidad entre adsorbato y adsorbente, debida probablemente a la formación de puentes de hidrógeno entre la superficie carbonosa y los carbonos que constituyen los anillos aromáticos de la cafeína. Las capacidades de adsorción máximas son de 28 mg.g⁻¹ en el caso de las nanofibras y de 45 mg.g⁻¹ para los nanotubos de

carbón. Estas capacidades son muy inferiores a las encontradas en el caso del carbón activado F-400 debido, fundamentalmente, a la menor superficie específica ofrecida por los adsorbentes mesoporosos.

En la Tabla 5.8 se muestran los parámetros de ajuste de los datos experimentales a los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth y Redlich-Peterson.

Tabla 5.8. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción.

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>				
	q_{sat} (mg.g⁻¹)	b (L.mg⁻¹)	R²	K_F (L.g⁻¹)	n_F	R²		
NFC	28,3	0,4	0,9859	14,7	6,4	0,9817		
NTC	41,6	7,2	0,9686	34,0	15,3	0,9817		
	<i>Toth</i>			<i>Redlich-Peterson</i>				
	A (mg.g⁻¹)	B (mg.L⁻¹)	D	R²	K_R (L.g⁻¹)	a_R (L.mg⁻¹)	b_R	R²
NFC	32,3	0,1	0,5	0,9919	18,6	0,9	28,3	0,9974
NTC	50,6	0,1	0,2	0,9903	9,8	27,2	41,6	0,9968

Si bien todos los modelos aplicados presentan un buen ajuste, es necesario destacar que el modelo de Redlich-Peterson es el que mejor reproduce los datos experimentales, tanto en el caso de las nanofibras como de los nanotubos de carbono, probablemente por tratarse de un modelo más complejo de tres parámetros. Esta isoterma combina propiedades de los modelos de Langmuir y Freundlich, y el mecanismo de adsorción en el que se basa es híbrido, no siguiendo una adsorción en monocapa.

a. Efecto de la temperatura.

En la Figura 5.10 se muestran las isotermas de adsorción de cafeína sobre nanofibras y nanotubos de carbono a 30, 40 y 65 °C.

Se puede apreciar que la influencia de la temperatura no es significativa en ninguno de los dos casos. Al igual que para el caso del carbón activado granular, se observa que un aumento de temperatura conduce a una ligera disminución de la capacidad de adsorción, pudiendo clasificar como exotérmico el proceso de adsorción.

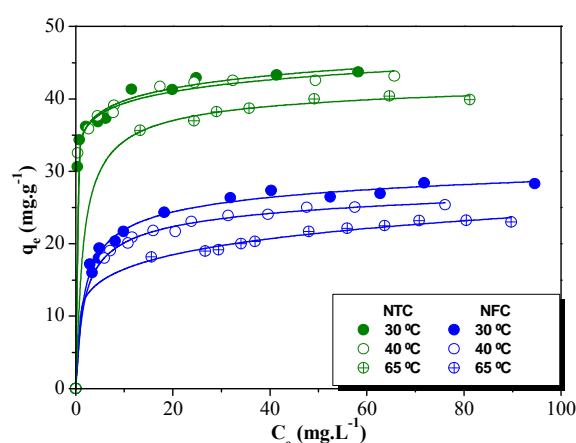


Fig. 5.10. Isotermas de adsorción de cafeína sobre nanofibras y nanotubos de carbono a diferentes temperaturas.

En la Tabla 5.9 se recogen los parámetros de ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips a las diferentes temperaturas ensayadas.

El parámetro n_F del modelo de Freundlich es superior a 1 en todos los casos, lo que indica que la adsorción de cafeína es favorable sobre ambos adsorbentes [26].

Si se comparan los valores de los coeficientes de correlación de los modelos aplicados, se obtienen buenos ajustes para todos los modelos aplicados, siendo algo más favorables en el caso del modelo de Sips, modelo de tres parámetros que, comparado con los modelos más sencillos, reproduce mejor los datos experimentales. Asimismo, este modelo tiene en cuenta las heterogeneidades en la superficie del sólido.

Tabla 5.9. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción a diferentes temperaturas.

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>			<i>Sips</i>			
	q_{sat} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R ²	K _F (L.g ⁻¹)	n _F	R ²	q_{sat} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	n	R ²
NFC										
30 °C	28,3	0,4	0,9859	14,7	6,4	0,9817	68,8	1,1	7,4	0,9261
40 °C	25,8	0,4	0,9945	15,4	8,5	0,9887	70,9	0,6	7,8	0,9978
65 °C	24,9	0,1	0,9914	11,3	6,1	0,9963	41,0	0,4	0,9	0,9990
NTC										
30 °C	41,6	7,2	0,9686	34,0	15,3	0,9817	29,3	0,3	1,1	0,9704
40 °C	41,0	8,2	0,9724	34,4	17,2	0,9972	27,0	0,4	1,3	0,9970
65 °C	41,3	0,4	0,9987	30,0	14,4	0,9985	24,5	0,1	0,7	0,9992

b. Efecto del pH.

Al igual que en el caso del carbón activado, se estudió la influencia del pH de la disolución sobre la adsorción de cafeína en nanofibras y nanotubos de carbono. Se realizó variando el pH en el intervalo de 3 a 9, siguiendo la evolución de la capacidad de adsorción con el tiempo. Las capacidades de adsorción en el equilibrio se muestran en la Figura 5.11, concluyéndose que el proceso no está significativamente influido por el pH del medio, ni siquiera a un valor de pH 9, para el que en el proceso con carbón activado se observaba una ligera disminución de la capacidad de adsorción.

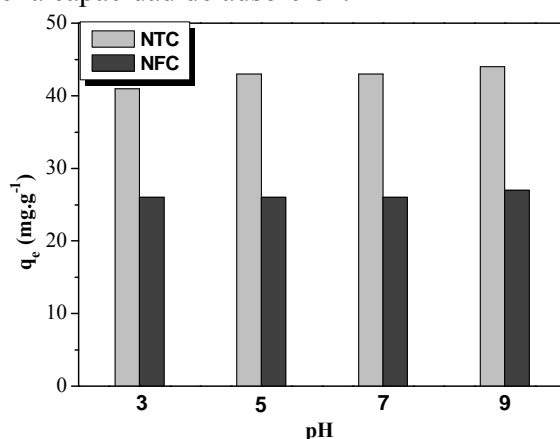


Fig. 5.11. Capacidad de adsorción de cafeína sobre NTC y NFC a diferentes valores de pH.

Este comportamiento se puede explicar haciendo uso del diagrama de especiación de la cafeína (Fig. 5.4), y tomando en consideración los puntos de carga cero de las nanofibras, $\text{pH}_{\text{PCC}} = 7,9$, y nanotubos de carbono, $\text{pH}_{\text{PCC}} = 7,8$. Así, en todo el intervalo de valores de pH ensayado, la molécula de cafeína se encuentra en forma neutra, no generándose fuerzas de atracción electrostática entre el adsorbato y la superficie del adsorbente.

2.4. Materiales carbonosos sintetizados.

Se ha estudiado la adsorción de cafeína sobre un material carbonoso de origen vegetal - preparado a partir de hueso de melocotón, mediante activación química y posterior tratamiento térmico- y sobre carbones modificados a partir del original, uno tratado con ácido nítrico y otro con helio, a 875 °C.

2.4.1. Equilibrio de adsorción.

Se ha obtenido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y las isotermas de adsorción de cafeína sobre los tres materiales preparados, empleando disoluciones de

cafeína de concentración inicial conocida, $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, y volúmenes de disolución de 50 mL a los que se añaden diferentes masas de adsorbente, en un baño a 30°C .

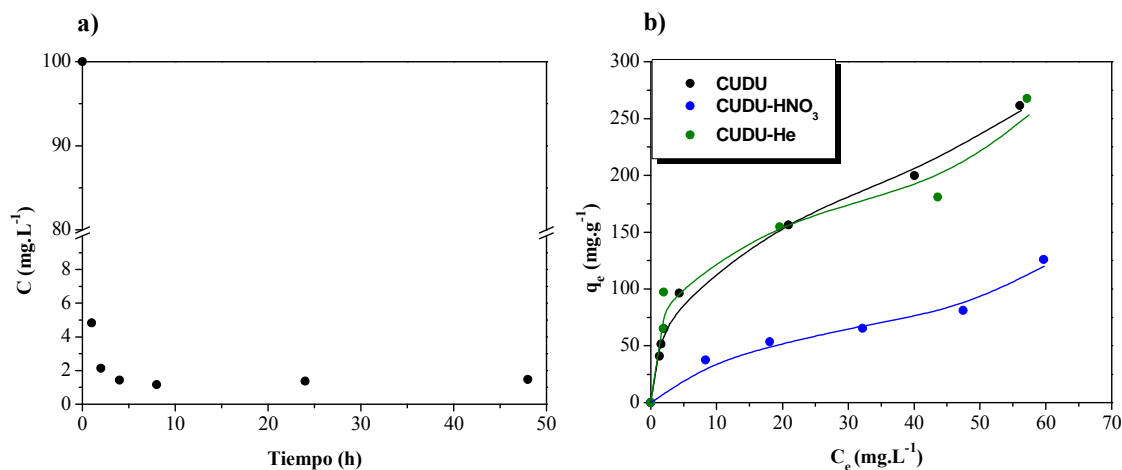


Fig. 5.12. Isotermas de adsorción de cafeína sobre materiales carbonosos preparados.

En la Figura 5.12 a) se muestra la variación de la concentración de cafeína con el tiempo en un experimento realizado con una masa de carbón de 0,12 g. Se observa un incremento significativo de la velocidad del proceso de adsorción -comparando el proceso con el propio del carbón comercial F-400-, adsorbiéndose el 95% de la cantidad alimentada de cafeína en la primera hora de operación. Esto se explica teniendo en cuenta el mayor porcentaje de mesoporosidad que presenta el carbón sintetizado, 30,9%, respecto al del carbón F-400, 20,7%, lo que facilita el acceso del adsorbato al interior de la estructura interna del material, disminuyendo las limitaciones por efectos estéricos propias de los sistemas microporosos.

En la Figura 5.12 b) se representan las isotermas de adsorción de cafeína sobre los carbones activados preparados. Las isotermas obtenidas pueden clasificarse como tipo S, subtipo S-3, de acuerdo a la clasificación de Giles [23], indicando que existe una competencia entre el adsorbato y el disolvente -en este caso, las moléculas de agua- por los centros de adsorción disponibles. Las isotermas de tipo S se caracterizan por cumplir los aspectos que se comentan a continuación.

En los tres carbones ensayados, la parte inicial de la curva indica poca interacción entre las moléculas a adsorber y la superficie carbonosa a bajas concentraciones, lo que implica que la energía de adsorción depende de la concentración. Sin embargo, a medida que la concentración en la fase líquida aumenta, la adsorción ocurre más favorablemente. Este comportamiento es debido a un efecto sinérgico, ya que las moléculas adsorbidas facilitan la adsorción de moléculas adicionales como resultado de las interacciones adsorbato-adsorbato [55].

Según está establecido en la literatura, la atracción moderada que se establece entre adsorbente y adsorbato causa que este último se disponga en forma vertical sobre la superficie del sólido. Así, el aumento brusco e inesperado de la capacidad de adsorción en las curvas puede explicarse a través de una reorientación de las moléculas adsorbidas en una dirección en que se obtenga un empaquetado más denso, permitiendo mayor espacio para la adsorción de nuevas moléculas [23, 55-56]. De hecho, estas isothermas son características de adsorbatos monofuncionales entre los que se da una cierta atracción intermolecular.

Tanto el carbón sintetizado original como los modificados, si se comparan con el carbón F-400, conducen a procesos desfavorecidos de adsorción de cafeína, con valores inferiores de capacidad de adsorción, debido a la competición entre el adsorbible y las moléculas de agua.

Asimismo, la oxidación del material con HNO_3 a 80 °C, intensifica enormemente este efecto, provocando que la superficie del adsorbente posea un mayor carácter hidrófilo y aumentando su afinidad por las moléculas de agua del medio. Esto hace que la capacidad de adsorción se vea significativamente disminuida, reduciéndose desde 260 mg.g^{-1} para el carbón original o el tratado térmicamente, a 126 mg.g^{-1} para el carbón oxidado, es decir, se produce un descenso superior al 50 %.

Se ha establecido en numerosos estudios que el número y la localización de grupos oxigenados en la estructura porosa de los carbones activados determina en gran medida sus capacidades de adsorción cuando se utilizan como adsorbentes en disolución acuosa. Teniendo en cuenta el modelo de simulación molecular Monte Carlo propuesto por Müller y Gubbins [57], se ha demostrado que las moléculas de agua se adsorben preferentemente sobre los grupos oxigenados polares de carácter hidrófilo (en concreto, los grupos carboxílicos localizados a la entrada de los poros) formando aglomerados tridimensionales -a través de puentes de hidrógeno- que pueden llegar a bloquear totalmente el acceso a la estructura interna -meso y microporosa- del material. Este efecto se ve más intensificado en el caso de la adsorción de contaminantes orgánicos, de relativas elevadas dimensiones moleculares; procesos éstos en los que la accesibilidad a la superficie interna carbonosa está tremendamente condicionada por el tamaño molecular.

En el modelo de Müller y Gubbins también se pone de manifiesto que la adsorción de agua se ve significativamente favorecida cuando estos agregados llegan a interconectar entre sí, debido a la proximidad de otras estructuras similares, lo que resulta en la formación de regiones densas de moléculas de agua en la entrada de los poros [20, 58-59].

Por otra parte, la oxidación de la superficie carbonosa reduce la densidad electrónica π en los planos basales causada por una deslocalización de las interacciones π - π debido a la presencia de grupos superficiales oxigenados -y algunos nitrogenados-, disminuyendo las fuerzas de carácter dispersivo, lo que tiene un efecto negativo sobre la capacidad de adsorción de compuestos aromáticos estudiados por numerosos autores [12].

Por tanto, se puede afirmar que es la formación de agregados de moléculas de agua que bloquean el acceso a la estructura interna del adsorbente la que provoca, en el caso del carbón oxidado, una disminución drástica de la capacidad de adsorción. Considerando en este caso la naturaleza de los grupos oxigenados, la formación de estas estructuras está favorecida, puesto que el carbón tratado con HNO_3 presenta una mayor cantidad de grupos ácidos de carácter muy fuerte -como ácidos carboxílicos y ésteres-, detectados en el diagrama de descomposición térmica programada en un intervalo de temperatura de 200 a 450 °C (Fig. 4.9). Similares hallazgos han sido encontrados por Coughlin y Ezra en la adsorción de fenol [58, 60].

La isoterma de adsorción obtenida empleando el carbón tratado térmicamente con helio presenta una forma muy similar a la obtenida con el carbón original. Esto se puede explicar considerando el diagrama DTP de ambos carbones (Fig. 4.9), que presentan perfiles similares en el intervalo de altas temperaturas. Este hecho permite inferir que la presencia de grupos funcionales de baja temperatura, entre 400 y 700 °C, no influye sobre la capacidad de adsorción de cafeína en estos materiales carbonosos.

El modelo de Sips se adapta bien a la forma sigmoidea de la isoterma, reproduciendo adecuadamente los datos experimentales. En la Figura 5.12 b) se muestra en línea continua el ajuste a los puntos experimentales proporcionado por el modelo teórico; asimismo, en la Tabla 5.10 se recogen los parámetros de la ecuación de Sips para cada una de las isotermas obtenidas y el error estimado por el método estándar (SE).

Tabla 5.10. Parámetros del modelo de Sips aplicado a la adsorción de cafeína sobre los materiales carbonosos sintetizados.

<i>Parámetro</i>	Carbón original CUDU	Carbón CUDU modif. HNO_3	Carbón CUDU modif. He
$q_{sat} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	1456	1516	2004
$b \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1}\text{)}$	$6,3\cdot 10^{-4}$	$4,7\cdot 10^{-4}$	$7,7\cdot 10^{-5}$
n	2,1	1,4	2,7
SE	10,2	9,9	22,1

De los datos se aprecia que los valores predichos del parámetro q_{sat} -que indica la máxima capacidad de adsorción alcanzada por una teórica monocapa- son muy superiores a los obtenidos experimentalmente, debido al drástico incremento de la capacidad que puede producirse a mayores concentraciones de adsorbato, originado por la reorientación de las moléculas de cafeína en una dirección más favorable para el acceso a la estructura porosa.

Para poner de manifiesto la fuerte influencia que tiene la funcionalidad química -en concreto, la mayor presencia de grupos superficiales oxigenados- en la adsorción sobre materiales carbonosos, se comparan el carbón activado comercial F-400 con el tratado con ácido nítrico, que presentan propiedades texturales muy similares, pero muy diferente naturaleza ácido-base. En la Figura 5.13 se han representado las isothermas de adsorción de ambos carbones utilizando la capacidad de adsorción referida a la unidad de superficie específica, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$.

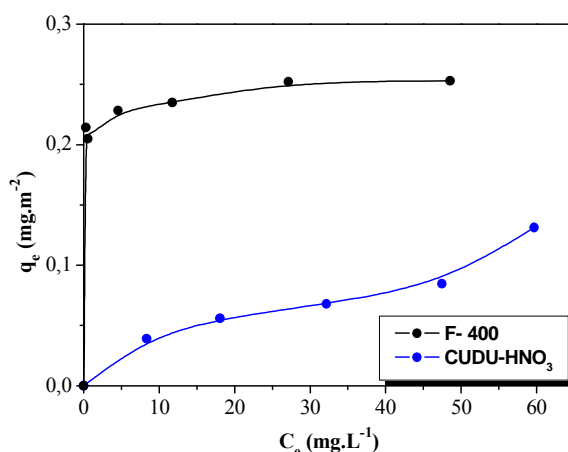


Fig. 5.13. Isothermas de adsorción de cafeína sobre carbón activado F400 y carbón oxidado con ácido nítrico.

Asimismo, en la Figura 5.14 se ha representado la capacidad de adsorción de cafeína frente al número de sitios ácidos de los carbones preparados, observándose una disminución de la capacidad de adsorción con el aumento del carácter hidrófilo del carbón. Este descenso debe atribuirse únicamente al incremento del contenido de grupos funcionales en la superficie del carbón activado y a la disminución de las fuerzas dispersivas que promueven la retención (quimisorción).

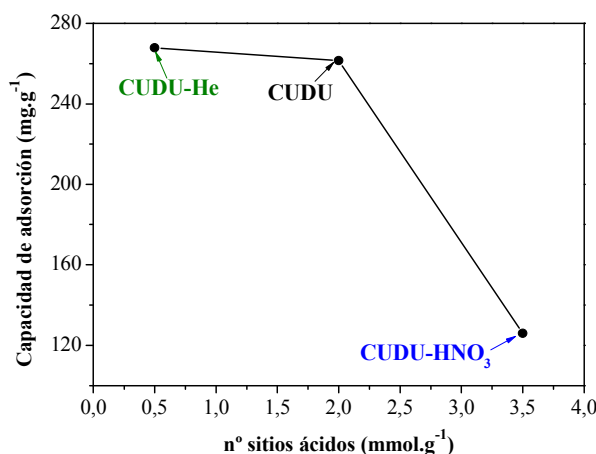


Fig. 5.14. Capacidad de adsorción frente al número de sitios ácidos en los carbones preparados.

2.4.2. Adsorción en columnas de lecho fijo.

En este apartado se estudiarán las curvas de rotura obtenidas a partir de la adsorción en lecho fijo de cafeína sobre los tres carbones sintetizados. Para los tres casos, se han obtenido las curvas de rotura a diferentes masas de adsorbente, manteniendo constantes la concentración inicial de cafeína ($15,0 \text{ mg.L}^{-1}$) y el caudal volumétrico ($3,0 \text{ mL.min}^{-1}$), la temperatura ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) y el pH de la disolución (6,3). En las Figuras 5.15 a-c) se muestran las curvas de rotura obtenidas.

En general, excepto en el caso de los resultados relativos al carbón oxidado con ácido nítrico, las curvas presentan perfil sigmoideo, presentando menores tiempos de rotura que en el caso del carbón activado F-400. En todos los casos, lógicamente, el tiempo de rotura y el de saturación aumentaron con la masa de adsorbente.

A partir de las curvas de rotura se han determinado las capacidades de adsorción a tiempo de rotura y saturación, longitudes de la zona de transferencia de materia, fracciones de lecho utilizado y porcentajes de cafeína eliminada para los experimentos realizados con una masa de carbón de 0,8 g, cuyos valores se muestran en la Tabla 5.11.

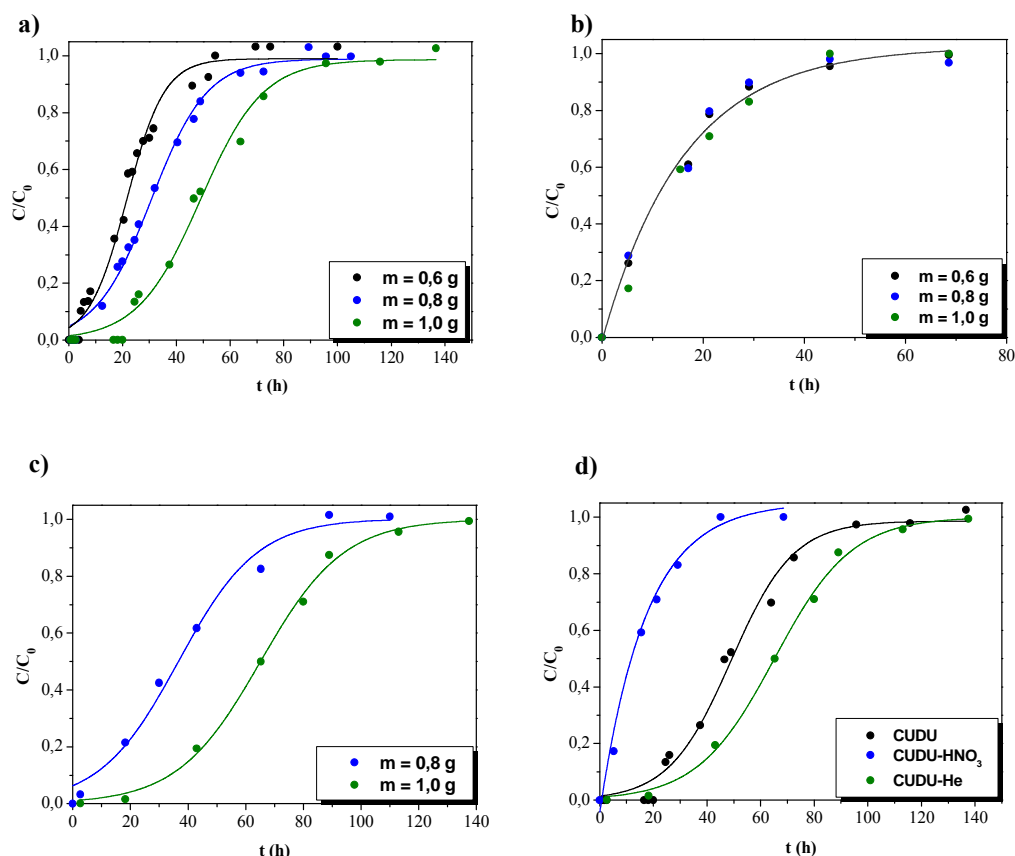


Fig. 5.15. Curvas de rotura de la adsorción de cafeína a diferentes masas de adsorbente sobre (a) Carbón activado original, (b) Carbón modificado con ácido nítrico, (c) Carbón tratado con helio a 875 °C ($C_0 = 15,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $Q = 3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $T^a = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,3$), (d) Comparación de los tres materiales carbonosos preparados, para una masa de adsorbente de 0,8 g.

Tabla 5.11. Parámetros de adsorción de cafeína en lecho fijo sobre los materiales carbonosos sintetizados.

Parámetro	Carbón original CUDU	Carbón CUDU modif. HNO_3	Carbón CUDU modif. He
$q_r \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	86,0	14,1	116,8
$q_s \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	173,7	55,0	217,2
$MTZ \text{ (cm)}$	4,04	5,95	3,70
$FLU \text{ (adim.)}$	0,50	0,26	0,54
$Y \text{ (\%)}$	37,66	23,75	46,79

Como se puede concluir a partir de la Fig. 5.16 d) y a través de los parámetros recogidos en la Tabla 5.9, la capacidad de adsorción de cafeína experimenta un descenso drástico cuando se pone en contacto con el carbón oxidado con ácido nítrico. Además, los

resultados no predicen una curva de rotura con la forma habitual, debido al adelantamiento del tiempo de rotura, originado por la fuerte disminución de la capacidad de adsorción a este tiempo. Esto pone de nuevo de manifiesto, igual que ocurría en los experimentos de equilibrio, que la química superficial de los carbones activados influye de manera muy importante en la retención de la cafeína.

Este comportamiento se puede atribuir a dos mecanismos. Por un lado, el aumento de los grupos oxigenados en la superficie carbonosa, que provoca la deslocalización de la nube electrónica π , disminuyendo la densidad de carga electrónica y por tanto, las fuerzas de interacción de carácter dispersivo.

Por otro lado, la presencia en mayor cuantía de grupos oxigenados fuertes, -ácidos carboxílicos- origina la formación de agregados de moléculas de agua que establecen enlaces de puentes de hidrógeno con los grupos ácidos de la superficie, provocando el bloqueo del acceso del adsorbato al interior de los poros [56]. Ambos procesos conducen a la considerable reducción de la capacidad de adsorción de la cafeína sobre el carbón oxidado.

Asimismo, el carbón tratado térmicamente en atmósfera inerte recupera gran parte de los grupos funcionales de alta temperatura presentes originalmente. Sin embargo, la considerable reducción en los grupos de mayor acidez de la estructura carbonosa explica la mejora en las propiedades de retención del carbón, aumentando la capacidad de adsorción del mismo.

Por tanto, se puede establecer la hipótesis de que la presencia de los grupos de alta temperatura, esto es, los ácidos carboxílicos localizados a la entrada de los poros, estaría condicionando la capacidad de adsorción de los carbones, mejorando ésta sustancialmente en los materiales en los que se ha reducido la cantidad de éstos.

2.5. *Sepiolita.*

Aunque el carbón activado presenta elevados valores de capacidad de adsorción de numerosos contaminantes orgánicos, presenta algunas desventajas relativas al elevado coste que pueden suponer los subsecuentes tratamientos de regeneración, además de la pérdida de material asociada a los procesos de regeneración químicos y térmicos [61].

Varios investigadores han estudiado la viabilidad de otros adsorbentes -de alta eficiencia y costes más rentables- como zeolitas, biosorbentes procedentes de diferentes

fuentes naturales -como subproductos agrarios-, o minerales arcillosos, para eliminar contaminantes orgánicos de las aguas residuales.

Las arcillas son materiales muy asequibles, debido a su accesibilidad y abundancia; además, presentan elevada porosidad y valores de área específica aceptables, lo que les convierte en buenos candidatos para ser empleados como adsorbentes. Así, la eliminación de microcontaminantes, como cationes de metales pesados [62] o colorantes mediante adsorción empleando materiales arcillosos se considera una buena alternativa para sortear las desventajas que conlleva el empleo de materiales carbonosos.

La sepiolita, con fórmula de celda unidad $(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_8)\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, es un hidrosilicato magnésico con estructura fibrosa, alta superficie específica y buena estabilidad química y térmica. La estructura general de la sepiolita está formada por bloques y túneles alternos que crecen en la dirección de la microfibras. Cada bloque consiste en dos hojas de sílice tetraédrica y en la inversión de estas hojas, provocando la aparición de los túneles. Esta estructura mineral da lugar a la aparición de sitios de adsorción con muchas irregularidades superficiales [62].

Se han llevado a cabo varios estudios de adsorción de microcontaminantes sobre materiales arcillosos, algunos de los cuales se muestran en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Referencias bibliográficas de trabajos de adsorción de contaminantes emergentes sobre materiales arcillosos.

Contaminante	Adsorbente	q_e (mg g ⁻¹)	Referencia
Tetraciclina	Rectorita	140,0	[63]
Ciprofloxacina	Montmorillonita	394,3	[64]
	Rectorita	135,9	
	Illita	33,1	
Amoxicilina	Bentonita	20,0	[65]
Trimethoprim	Montmorillonita	60,0	[66]

En esta memoria se han llevado a cabo estudios de adsorción de cafeína en disolución acuosa empleando sepiolita como adsorbente. El material es un adsorbente comercial proporcionado por la empresa TOLSA, S.A.

2.5.1. Equilibrio de adsorción.

En el estudio de la adsorción de cafeína sobre sepiolita se ha comenzado determinando parámetros básicos como el tiempo de equilibrio y la capacidad de adsorción, obtenida a partir de la isoterma de adsorción del sistema. En este caso, con la pretensión de trabajar en

condiciones más realistas, la concentración inicial de cafeína empleada en los experimentos en discontinuo fue de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$. En todos los experimentos, se utilizó agua ultrapura, operando a 30°C y pH de 6,3 (pH natural del medio). Las disoluciones de cafeína fueron puestas en contacto con diferentes masas de sepiolita en un sistema de agitación como el descrito en el Capítulo 3.

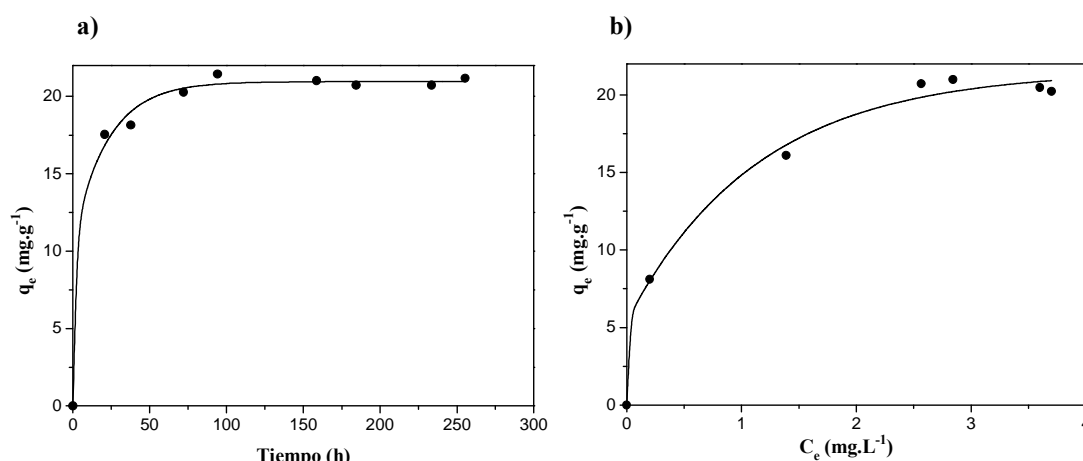


Fig. 5.16. (a) Determinación del tiempo de equilibrio, (b) Isoterma de adsorción de cafeína sobre sepiolita a 30°C .

En la Figura 5.16 a) se muestra la variación de la cantidad adsorbida con el tiempo, poniendo en contacto un volumen de disolución de 0,6 L con una masa de adsorbente de 0,04 g, observándose un rápido incremento de la cantidad adsorbida en la etapa inicial hasta que se establece el equilibrio, considerado éste cuando la capacidad de adsorción no varía en más de un 5%. Se ha determinado que el tiempo de equilibrio del sistema cafeína sobre sepiolita es de 250 horas, observándose que una parte mayoritaria de la eliminación del contaminante se produce en las primeras 50 horas de tratamiento.

En la Figura 5.16 b) se representa la isoterma de adsorción de cafeína sobre sepiolita. Ésta se puede clasificar como tipo L2, de acuerdo a la clasificación de Giles [23], indicando alta afinidad del adsorbente por el adsorbato y aumentando favorablemente la capacidad de adsorción con la concentración en equilibrio.

En las Figuras 5.17 a-b) se comparan los tiempos de equilibrio y las isotermas de adsorción obtenidas en la adsorción de cafeína sobre carbón activado y sepiolita. Efectivamente, los resultados muestran una cinética más lenta -representada por tiempos de equilibrio superiores- para el sistema cafeína-sepiolita, originada por el empleo de menor concentración inicial de adsorbato. El gradiente de concentración es un parámetro que condiciona de forma decisiva los procesos de adsorción de contaminantes orgánicos.

Mayores gradientes de concentración generan mayor fuerza impulsora en el proceso de difusión superficial, alcanzándose la saturación del poro más rápidamente [43].

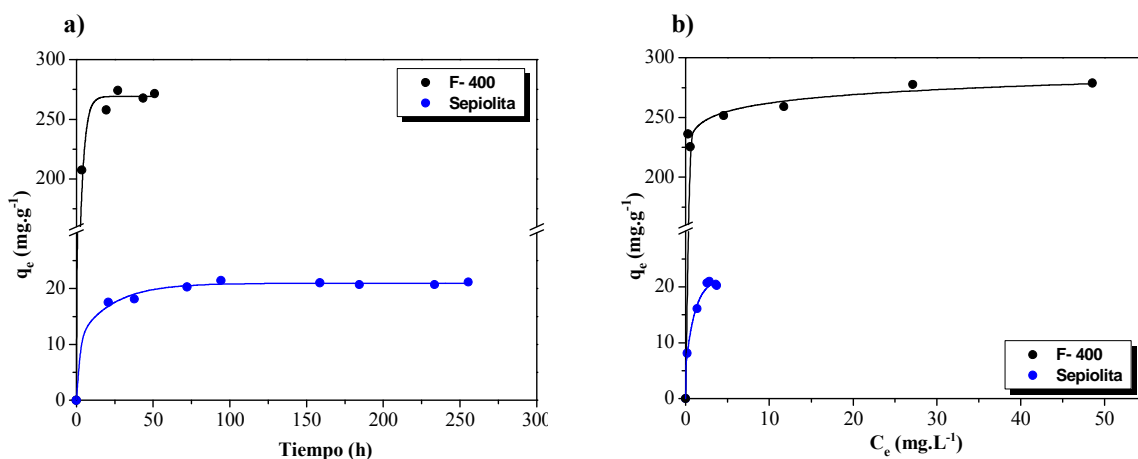


Fig. 5.17. (a) Determinación del tiempo de equilibrio, (b) Isoterma de adsorción de cafeína sobre sepiolita y carbón activado a 30°C.

Por tanto, la significativa reducción de la capacidad mostrada por la sepiolita -de 280 mg.g⁻¹ para el carbón, a 21 mg.g⁻¹- se puede atribuir a dos factores; por un lado, al ya apuntado debido a la menor concentración de cafeína empleada y, por otro, a la influencia de las propiedades texturales del material.

La contribución del volumen de microporo a la capacidad de adsorción de los contaminantes orgánicos está claramente demostrada, por lo que la disminución del volumen de poro en un 85% que presenta la sepiolita -comparada con el material carbonoso- está contribuyendo a la reducción de la capacidad de adsorción.

Las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich se emplearon para reproducir los datos experimentales de equilibrio. En la Tabla 5.13 se recogen los parámetros característicos de cada modelo.

Tabla 5.13. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción de cafeína sobre sepiolita.

<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
q_{sat} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F (L.g ⁻¹)	n_F	R^2
48,7	0,2	0,9995	8,0	1,0	0,9993
<i>Dubinin-Radushkevich</i>					
Q_m (mol.g ⁻¹)	K (mol ² .kJ ⁻²)	E (kJ.mol ⁻¹)	R^2		
0,004	-0,005	10,0	0,9999		

Los datos de adsorción de cafeína sobre sepiolita ajustaron más favorablemente a la ecuación de Dubinin-Radushkevich, aunque los tres modelos ensayados presentaron valores de coeficientes de correlación muy elevados, próximos a 1.

El parámetro R_L de Langmuir, denominado factor de separación o de equilibrio y calculado según la Ecuación 5.11, indica si el proceso de adsorción es favorable ($0 < R_L < 1$), desfavorable ($R_L > 1$) o lineal ($R_L = 1$).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (5.11)$$

Este parámetro presenta valores entre 0 y 1 para este intervalo de concentración, indicando que la adsorción es favorable.

La constante de Dubinin-Radushkevich, K , se relaciona con la energía de adsorción a través de la siguiente ecuación:

$$E = (-2 \cdot K)^{-0,5} \quad (5.12)$$

El valor del parámetro E predice la naturaleza del proceso de adsorción, de modo que se considera fisisorción si la energía de adsorción presenta valores inferiores a $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, mientras que si el valor se encuentra en el intervalo de $8\text{-}16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, se puede inferir que se están produciendo interacciones de carácter químico [67-68]. El valor medio de la energía de adsorción calculado para el sistema cafeína-sepiolita es de $10,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, indicando que en el proceso de adsorción están involucradas fuerzas de carácter químico.

2.5.2. Adsorción en columnas de lecho fijo.

Se ha estudiado la adsorción de cafeína en lechos fijos de sepiolita, analizando la influencia de la concentración inicial, el caudal volumétrico y la masa de adsorbente sobre el tiempo de rotura, la forma de la curva y los parámetros de adsorción. Las condiciones de operación empleadas se muestran en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción de cafeína en lecho fijo.

	Masa adsorbente (g)	Concentración inicial (mg L ⁻¹)	Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)
<i>Variación concentración inicial</i>	1,6	0,84	0,6
	1,6	1,77	0,6
	1,6	2,90	0,6
<i>Variación caudal volumétrico</i>	1,6	0,50	0,6
	1,6	0,50	1,0
<i>Variación masa de adsorbente</i>	0,8	0,50	0,6
	1,2	0,50	0,6
	1,6	0,50	0,6

(*) Las masas de adsorbente referidas, 0,8, 1,2 y 1,6 g, corresponden a longitudes de lecho de 5,0, 7,0 y 11,0 cm, respectivamente.

Para determinar las curvas de rotura se tomaron muestras del efluente cada 12 horas, determinando la concentración de cafeína mediante HPLC. En las Figuras 5.18 a-c) se muestran las curvas de rotura del sistema cafeína-sepiolita.

En todos los casos, las curvas presentan perfil sigmoideo, que parece ser característico de la molécula de cafeína, dado que en los estudios de adsorción de cafeína sobre carbón activado se obtuvieron curvas de forma muy similar.

En la Figura 5.18 a) se muestra el efecto de la concentración inicial de cafeína sobre el tiempo de rotura y la forma de las curvas de rotura obtenidas. Un aumento de concentración de 0,84 a 2,90 mg.L⁻¹ supuso la obtención de menor tiempo de rotura; además, el hecho de que entre mayor cantidad de adsorbible por unidad de tiempo hace que se reduzca el tiempo de saturación del lecho. Los tiempos de rotura correspondientes a $C/C_0 = 0,10$ fueron de 300, 219 y 201 horas para los lechos operando con concentraciones de 0,84, 1,77 y 2,90 mg.L⁻¹, respectivamente. Por otra parte, los tiempos de saturación fueron de 670, 602 y 461 horas.

El incremento en la concentración de cafeína -es decir, en el gradiente de concentración- afectó las características de adsorción del lecho, obteniéndose una pendiente más pronunciada de la curva de rotura para valores superiores de concentración. Estos resultados demuestran que el empleo de concentraciones superiores genera un proceso de transferencia de materia más rápido [43, 69-70].

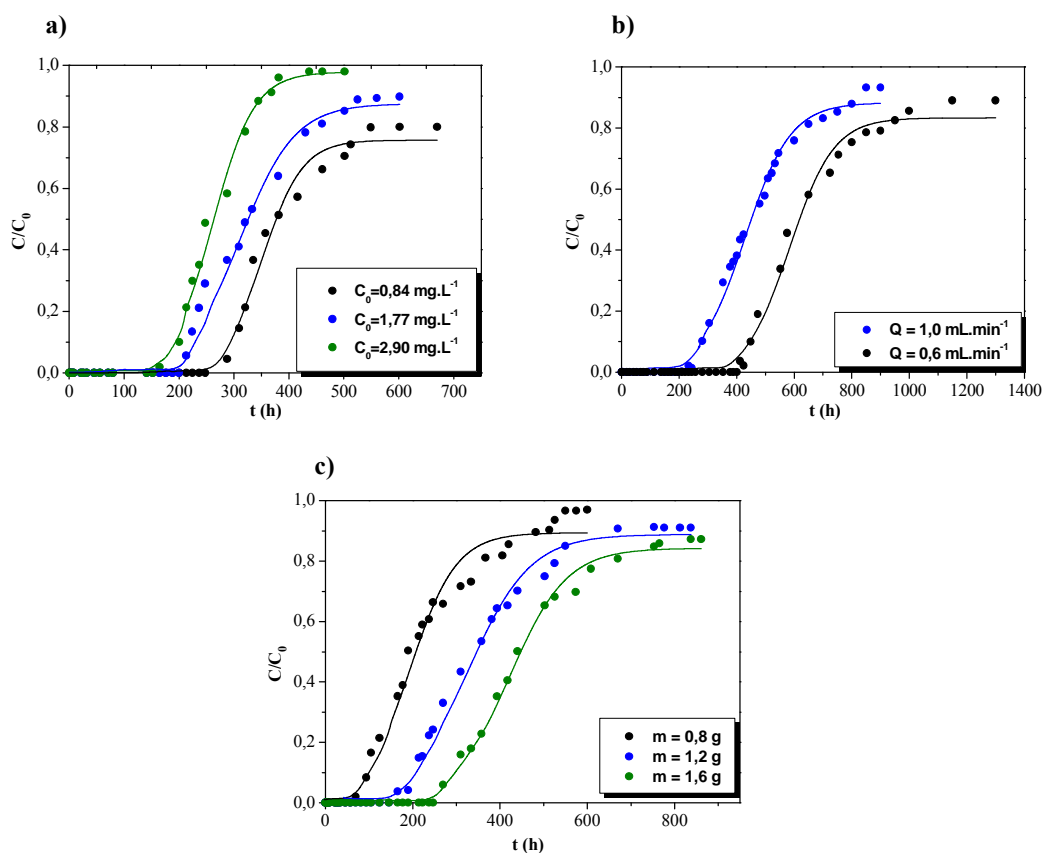


Fig. 5.18. Curvas de rotura de la adsorción de cafeína sobre sepiolita a (a) diferentes concentraciones iniciales de cafeína ($m = 1,6$ g, $Q = 0,6$ mL.min⁻¹), (b) diferentes caudales volumétricos ($m = 1,6$ g, $C_0 = 0,5$ mg.L⁻¹), (c) diferentes masas de adsorbente ($C_0 = 0,5$ mg.L⁻¹, $Q = 0,6$ mL.min⁻¹).

En la Figura 5.18 b) se muestran las curvas de rotura obtenidas a caudales volumétricos de 0,6 y 1,0 mL.min⁻¹, apreciándose que el tiempo de rotura se adelanta de forma significativa cuando el caudal de operación aumenta. Así, cuando éste se incrementa de 0,6 a 1,0 mL.min⁻¹, el tiempo de rotura (correspondiente a $C/C_0 = 0,10$) se redujo de 449 a 261 horas. También los tiempos de saturación decrecieron, de 1300 a 900 horas y los tiempos de residencia (tiempos de contacto a lecho vacío), de 9,2 a 5,5 min. Este último parámetro tiene importancia en las aplicaciones reales; tiempos de residencia cortos implicarán menores volúmenes de columna, asegurando la eficiencia y rentabilidad económica del proceso [71].

En la Figura 5.18 c) se muestra el efecto de la masa de adsorbente sobre las curvas de rotura. Tanto el tiempo de rotura como el de saturación se incrementaron con este parámetro. Así, en este caso, los tiempos de rotura para 0,8, 1,2 y 1,6 g de masa de adsorbente (correspondientes a $C/C_0 = 0,10$) se estimaron en 96, 203 y 286 horas, mientras

que los tiempos de saturación fueron de 600, 837 y 861 horas, respectivamente. Similares hallazgos se han encontrado en los trabajos de diversos autores en la adsorción de colorantes y pentaclorofenol sobre carbones activados, materiales arcillosos y bio-adsorbentes [69-72].

Con objeto de estudiar la dinámica de adsorción del lecho, al igual que en los casos anteriores, se determinaron las capacidades de adsorción a tiempo de rotura y a saturación, la longitud de la zona de transferencia de materia, la fracción de lecho utilizado y el porcentaje de cafeína eliminada en el lecho. Estos valores se muestran en la Tabla 5.15.

El aumento de la longitud de lecho ha provocado un incremento en la diferencia entre los tiempos de rotura y saturación, esto redundará también en una zona de adsorción más ancha, es decir, una zona de transferencia de materia de mayor longitud [70, 73]. Esto sucede así porque las longitudes de lecho con las que se ha trabajado no son lo suficientemente elevadas como para que llegue a alcanzarse un perfil de concentración totalmente desarrollado [34, 74]. Este comportamiento se evidencia en la forma de las curvas de rotura.

Las capacidades de adsorción a tiempos de rotura y saturación aumentan proporcionalmente con el incremento de la concentración de cafeína. El caudal no influye significativamente sobre las capacidades de adsorción.

Tabla 5.15. Parámetros de adsorción de cafeína en lecho fijo sobre sepiolita.

<i>Parámetro</i>	Masa de adsorbente (g)			Concentración inicial (mg.L ⁻¹)			Caudal volumétrico (mL.min ⁻¹)	
	0,8	1,2	1,6	0,84	1,77	2,90	0,6	1,0
<i>q_r (mg.g⁻¹)</i>	2,3	3,0	3,1	5,0	8,7	14,1	4,0	3,9
<i>q_s (mg.g⁻¹)</i>	5,7	5,3	4,8	6,3	12,9	18,9	5,6	6,5
<i>ZTM (cm)</i>	2,99	2,95	3,96	2,25	3,58	2,82	4,33	5,92
<i>FLU (adim.)</i>	0,40	0,58	0,64	0,80	0,67	0,74	0,71	0,61
<i>Y (%)</i>	37,77	37,58	44,79	44,63	48,32	56,64	42,93	47,41

El modelo de Adams-Bohart fue utilizado en este caso para reproducir los datos experimentales, prediciendo la capacidad de adsorción, q_0 (mg.g^{-1}), y la constante cinética del proceso, K ($\text{L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$). En la Figura 5.19 se muestran las curvas de rotura experimentales junto con las curvas teóricas obtenidas a partir de la aplicación del modelo. Esta ecuación está descrita para reproducir adecuadamente únicamente la parte inicial de la curva de rotura, pudiéndose apreciar en la Figura cómo el modelo se desvía de los puntos experimentales conforme aumenta el tiempo de operación.

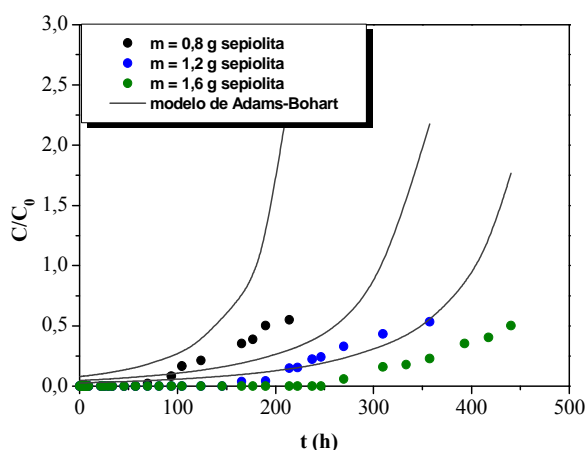


Fig. 5.19. Curvas de rotura experimentales y predichas por el modelo de Adams-Bohart para la adsorción de cafeína sobre sepiolita.

La capacidad de adsorción y constante cinética calculadas a partir del ajuste a los datos experimentales fueron de $q_0 = 5,5 \text{ mg.g}^{-1}$ y $K = 0,02 \text{ L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$. La capacidad de adsorción toma un valor muy similar al determinado experimentalmente (en Tabla 5.15), desviándose únicamente lo estimado por el parámetro SE, que tomó un valor de 0,4.

Se pretende a continuación comparar las curvas de rotura obtenidas empleando el adsorbente mesoporoso, sepiolita, con el carbón activado, de carácter eminentemente microporoso. Para ello, se realizaron experimentos a una concentración inicial de cafeína de $15,0 \text{ mg.L}^{-1}$, manteniendo el resto de parámetros constantes: caudal volumétrico de $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$ y longitud de lecho de $8,0 \text{ cm}$. En la Figura 5.20 se muestran las curvas de rotura obtenidas en ambos sistemas.

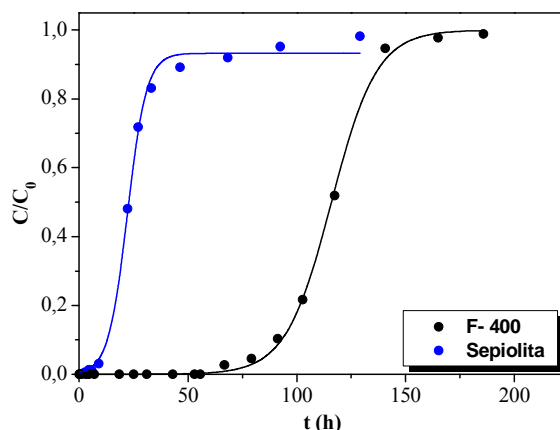


Fig. 5.20. Curvas de rotura de la adsorción de cafeína sobre sepiolita comparadas con la adsorción sobre carbón activado granular F-400.

La curva de rotura de la sepiolita tiene mayor pendiente, denotando mejores propiedades de transferencia de materia, pero el tiempo de rotura es muy inferior al correspondiente al carbón, confirmando la menor capacidad de adsorción.

Esto se puede explicar a partir de las propiedades texturales de ambos materiales, teniendo en cuenta que la estructura de la sepiolita presenta un volumen de microporo considerablemente inferior al del carbón, y que este parámetro es el principal contribuyente a la capacidad de adsorción en los procesos de eliminación de contaminantes orgánicos en disolución acuosa.

Asimismo, la cinética del proceso es mucho más favorable para el sistema cafeína-sepiolita -como se comprueba a través del valor de la constante cinética predicha por el modelo de Adams-Bohart-, teniendo en cuenta que los mesoporos existentes en su estructura porosa facilitan la difusión del adsorbato, no existiendo en este caso impedimento estérico, condicionante muy importante de la difusión en el poro.

En la Tabla 5.16 se muestran los parámetros de adsorción calculados para ambos adsorbentes.

Tabla 5.16. Parámetros de adsorción de cafeína en lecho fijo sobre sepiolita comparados con los del proceso de carbón activado.

<i>Parámetro</i>	Carbón activado F400	Sepiolita
q_r (mg.g ⁻¹)	148,2	14,5
q_s (mg.g ⁻¹)	256,6	36,5
<i>ZTM (cm)</i>	3,38	4,81
<i>FLU (adim.)</i>	0,58	0,40
<i>Y (%)</i>	61,38	20,39

2.5.3. Estudio de la cinética de adsorción.

A partir de los datos de evolución de la concentración de cafeína con el tiempo obtenidos en los experimentos de adsorción en lecho fijo y con objeto de estudiar la cinética del proceso de adsorción de cafeína sobre sepiolita, se realizó la correlación de los datos experimentales a los modelos cinéticos empíricos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. En la Tabla 5.17 se muestran los parámetros de estos modelos calculados.

Tabla 5.17. Parámetros de los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de cafeína sobre sepiolita.

<i>Pseudo-primer orden</i>				
C_0 (mg L ⁻¹)	q_e exp (mg g ⁻¹)	q_e cal (mg g ⁻¹)	k_1 (h ⁻¹)	R^2
0,84	6,2	8,2	$7,0 \times 10^{-3}$	0,9157
1,77	13,1	16,3	$6,8 \times 10^{-3}$	0,9209
2,90	19,0	24,9	$1,0 \times 10^{-2}$	0,9119
<i>Pseudo-segundo orden</i>				
C_0 (mg.L ⁻¹)	q_e cal (mg g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ . h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	R^2
0,84	6,9	$2,3 \times 10^{-3}$	63,8	0,9959
1,77	16,4	$4,5 \times 10^{-4}$	134,6	0,9891
2,90	22,7	$5,5 \times 10^{-4}$	80,3	0,9886

Se observa que el modelo de pseudosegundo orden presenta coeficientes de correlación que oscilan entre 0,9886-0,9959, demostrándose que existe una muy buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo. Este hecho confirma la cinética de adsorción más rápida en los mesoporos, pudiendo ser considerados como poros

de transporte, que favorecen el mecanismo de difusión hacia los poros de menor tamaño [75].

2.5.4. *Mecanismo de adsorción.*

El mecanismo del proceso de adsorción de un compuesto orgánico o inorgánico sobre un adsorbente poroso implica tres pasos consecutivos: **(i)** el transporte del compuesto desde la fase acuosa hasta la interfase sólido-líquido (difusión en película); **(ii)** el transporte del adsorbato a través del poro del adsorbente (difusión intrapartícula); **(iii)** la adsorción del compuesto en la fase sólida, mediante fisisorción o enlace químico.

Se sabe que este último paso es muy rápido y en ningún caso representa la etapa limitante en el proceso de adsorción. Por tanto, con objeto de discernir si es la difusión en la película líquida o bien el transporte en el interior del poro el que controla la velocidad del proceso de adsorción, se estudiaron los datos experimentales a través del modelo de difusión intra-partícula de Weber-Morris y del modelo de Boyd.

El modelo de Weber-Morris [76] establece que si la difusión intra-partícula es la etapa controlante del proceso de adsorción, la capacidad de adsorción variará con la raíz cuadrada del tiempo, según la expresión:

$$q = k \cdot t^{0.5} \quad (5.13)$$

donde, q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) es la cantidad adsorbida, k ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$), la constante cinética del modelo y t (h) es el tiempo de operación.

En la Figura 5.21 se ha representado la cantidad adsorbida frente a la raíz cuadrada del tiempo de operación, pudiéndose distinguir dos secciones que presentan pendientes distintas, $k_{i,1}$ y $k_{i,2}$, cuyos valores se muestran en la Tabla 5.18. Esta multilinealidad indica que están ocurriendo dos etapas que condicionan la cinética del proceso de adsorción, etapa I y etapa II. La etapa I corresponde a la difusión en la película líquida, esto es el transporte del soluto desde la fase acuosa a la capa límite que rodea el adsorbente; después, comienza el proceso de difusión intrapartícula, en el que la molécula de cafeína difunde a través de los macro y mesoporos. A partir de ese momento, la cafeína comienza a penetrar en los poros menos accesibles, incrementándose la resistencia a la difusión interna. Por tanto, la etapa II se atribuye a la difusión a través de los microporos del adsorbente. Así, en la etapa I se produjo la eliminación de entre el 50-95% de la cafeína a un valor de $t^{0.5}$, que corresponde a 15 horas de operación. Un comportamiento similar se puede observar en estudios de adsorción de colorantes encontrados en la bibliografía [77].

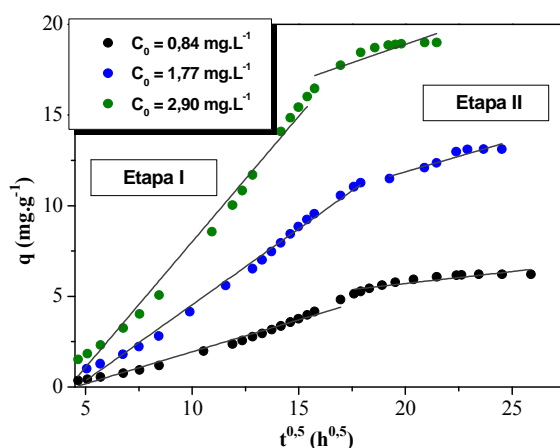


Fig. 5.21. Modelo de difusión intra-partícula (Weber-Morris) aplicado a la adsorción de cafeína sobre sepiolita.

Tabla 5.18. Constantes cinéticas de Weber-Morris para la adsorción de cafeína sobre sepiolita.

C_0 (mg.L ⁻¹)	$k_{i,1}$ (mg.g ⁻¹ .h ^{-0.5})	R_1^2	$k_{i,2}$ (mg.g ⁻¹ .h ^{-0.5})	R_2^2
0,84	0,35	0,9819	0,13	0,8300
1,77	0,84	0,9937	0,34	0,8991
2,90	1,38	0,9887	0,41	0,7741

Se observa que las constantes cinéticas aumentan conforme se incrementa la concentración inicial -esto es, el gradiente de concentración establecido-. Esto concuerda con los postulados ya comentados, que afirman que el gradiente de concentración generado en el proceso condiciona la transferencia de materia en el lecho, favoreciéndola cuando éste se incrementa.

Asimismo, $k_{i,1} > k_{i,2}$, lo que significa que conforme se hace menor el recorrido libre disponible para la difusión, con el bloqueo adicional de algunos poros, se reduce la magnitud de la constante cinética [78].

Por su parte, el modelo de Boyd aporta información acerca de si la etapa controlante de la velocidad de adsorción es la difusión en la película (capa límite) o la difusión en la partícula (difusión en el interior del poro) [79].

El modelo de Boyd tiene en consideración que la difusión sigue la ley de Fick y puede describirse a través de la siguiente expresión:

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(\frac{-D_i \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{r^2}\right) \quad (5.14)$$

que puede simplificarse como:

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp(-n^2 \cdot B \cdot t) \quad (5.15)$$

donde F expresa la relación de equilibrio alcanzada a cada tiempo de operación, mientras que B es:

$$B = \frac{\pi^2 \cdot D_i}{r^2} \quad (5.16)$$

siendo B (h^{-1}) la constante cinética, D_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) es el coeficiente de difusión efectiva y r (cm), el radio de la partícula de adsorbente, asumiendo que ésta es esférica.

$B \cdot t$ puede expresarse puede expresarse como sigue:

$$B \cdot t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (5.17)$$

En la Figura 5.22 a), donde se representan los valores de $B \cdot t$ frente al tiempo, se ilustra la misma idea reflejada por el modelo de Weber-Morris, a través de la no linealidad mostrada en la representación gráfica. Asimismo, se observa que los puntos experimentales presentan linealidad en el período inicial del proceso de adsorción, curvándose a tiempos más elevados, lo que soporta la hipótesis de que la velocidad de adsorción está condicionada por el transporte externo en la etapa inicial del proceso, mientras que a medida que la adsorción avanza, el mecanismo de difusión intrapartícula adquiere gran importancia, convirtiéndose en la etapa condicionante del mismo.

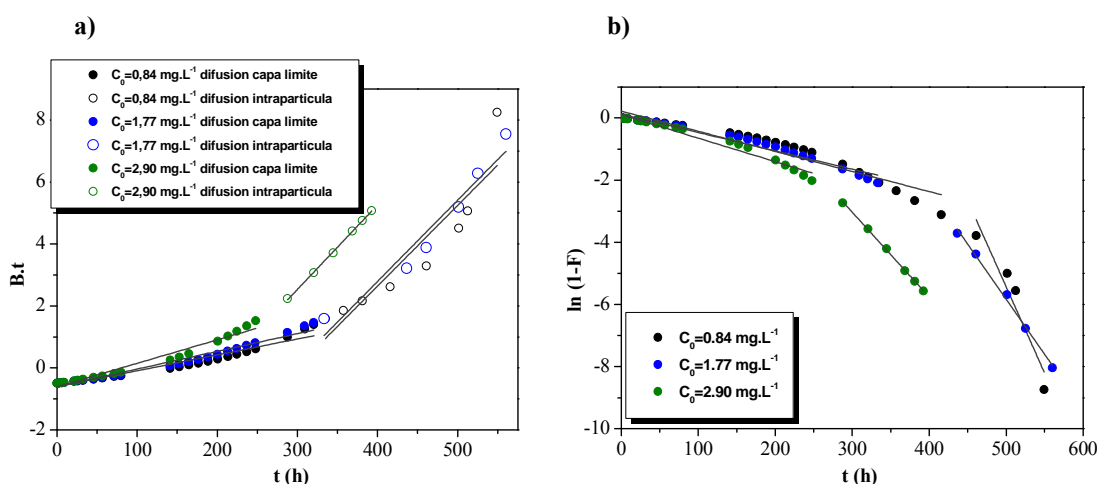


Fig. 5.22. Gráficos de (a) Boyd, (b) McKay aplicados a la adsorción de cafeína sobre sepiolita.

A partir del valor de las pendientes de cada uno de los tramos de línea recta que se pueden extraer del gráfico de Boyd, se han calculado los coeficientes de difusión efectiva, D_i ($\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$) mediante la Ecuación 5.16. Los coeficientes de difusión efectiva, D_1 para la difusión en película, y D_2 que reproduce la difusión en el poro se recogen en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19. Coeficientes de difusión efectiva para la adsorción de cafeína sobre sepiolita.

C_0 (mg.L^{-1})	$D_1 \times 10^{-7}$ ($\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$)	R_1^2	$D_2 \times 10^{-6}$ ($\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$)	R_2^2
0,84	3,23	0,9423	1,65	0,8449
1,77	3,61	0,9693	1,66	0,9461
2,90	4,81	0,9667	1,73	0,9994

A tenor de los coeficientes de difusión obtenidos, se puede afirmar -puesto que no presentan valores muy dispares- que ambos procesos, la difusión en película y en el poro, están controlando la velocidad del proceso de adsorción, especialmente a bajas concentraciones de cafeína [79].

Con objeto de verificar estas consideraciones, se representó el gráfico de McKay [77, 80], que se muestra en la Figura 5.22 b), encontrando la misma multilinealidad descrita por los modelos de Weber-Morris y Boyd. Resultados similares han sido publicados por otros autores [81-82].

3. Conclusiones.

Este capítulo recoge los resultados más relevantes obtenidos en la adsorción de cafeína presente en disolución acuosa sobre diferentes materiales carbonosos -de carácter comercial y sintetizados- y arcillosos -sepiolita-. De los datos presentados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La adsorción de cafeína sobre el **carbón activado granular F-400** está condicionada por la difusión en el poro. La capacidad de adsorción presenta los valores más altos encontrados de entre los materiales ensayados, debido al elevado porcentaje de volumen de microporo del material.
- La adsorción de cafeína sobre el carbón activado parece producirse a través de la interacción de los anillos aromáticos de la molécula en paralelo a la superficie carbonosa. La adsorción está gobernada por interacciones de carácter no electrostático.
- La capacidad de adsorción disminuye ligeramente con el aumento de temperatura, tratándose de un proceso exotérmico. La influencia del pH en la capacidad de adsorción es prácticamente inexistente, únicamente se observa una disminución de la misma a un valor de pH de 9, punto próximo a la constante de disociación de la molécula.
- En general, los parámetros de operación -concentración inicial de cafeína, caudal volumétrico y masa de adsorbente- empleados en la adsorción en columnas de lecho fijo influyen en el tiempo de rotura, el perfil de la curva y los parámetros de adsorción obtenidos.
- Aunque no se observó en la adsorción de cafeína sobre carbón activado, el incremento de la concentración en los lechos de **sepiolita** y **tela de carbón** induce a un aumento en el gradiente de concentración, obteniéndose curvas de pendiente más pronunciada. Esto evidencia que un gradiente de concentración superior mejora la resistencia a la transferencia de materia. Además, se obtienen menores tiempos de rotura y capacidades de adsorción a saturación superiores.
- El incremento de caudal volumétrico adelanta el tiempo de rotura, y genera curvas de mayor pendiente, puesto que la transferencia de materia externa influye sobre la velocidad del proceso de adsorción

- Los datos experimentales de adsorción de cafeína en lecho fijo sobre **carbón activado** y **sepiolita** fueron reproducidos por el modelo de Adams-Bohart. Se encontraron mejores valores de correlación para la descripción de la adsorción de cafeína sobre sepiolita.
- La eliminación de cafeína empleando **tela de carbón** comercial ofrece buenos resultados en cuanto a cinética de adsorción, obteniéndose valores muy aceptables de longitud de la zona de transferencia de materia. Esto es debido a que los microporos del material están directamente conectados al área superficial externa, minimizándose la resistencia a la difusión en el poro.
- Las **nanofibras** y **nanotubos de carbono**, debido a su naturaleza mesoporosa, ofrecen menores valores capacidad de adsorción, pero mejores cinéticas. En este caso, la temperatura y el pH del medio no afectan la capacidad de adsorción del sistema.
- Las isothermas de adsorción de cafeína sobre los **materiales carbonosos sintetizados** se ajustan al tipo S, indicando adsorción competitiva entre el adsorbato y las moléculas de agua. En general, la capacidad de adsorción en este tipo de materiales es menor que la conseguida con el carbón activado comercial, aunque sí se mejora la cinética, a causa del mayor porcentaje de mesoporosidad que presenta el material sintetizado.
- La adsorción de cafeína sobre los carbones sintetizados parece seguir el modelo de simulación molecular propuesto por Müller y Gubbins, que postula la adsorción preferente de las moléculas de agua sobre los grupos oxigenados polares de carácter hidrófilo. El carbón tratado con ácido nítrico presenta en su estructura una mayor cantidad de grupos ácidos de carácter muy fuerte, lo que provoca una disminución drástica de la capacidad de adsorción.
- La isoterma de adsorción de cafeína sobre **sepiolita** se puede clasificar como tipo L2, indicando una adsorción favorable.
- El descenso en la capacidad de adsorción -comparada con el carbón F-400- ofrecido por la sepiolita se puede atribuir exclusivamente a las propiedades texturales del material. La cinética del proceso es más favorable en este caso debido a que los mesoporos facilitan la difusión del adsorbato.

- El valor de energía de adsorción del sistema cafeína-sepiolita predicho por el modelo de Dubinin-Radushkevich informa de que algunas de las interacciones involucradas en la adsorción son de naturaleza química.
- La cinética de adsorción de cafeína sobre sepiolita se puede describir mediante el modelo de pseudo-segundo orden, confirmando que los mesoporos actúan como poros de transporte hacia los poros de menor tamaño.
- El mecanismo de adsorción de cafeína sobre sepiolita se puede describir mediante los modelos de Weber-Morris y Boyd, evidenciando que la cinética de adsorción está controlada por las etapas de difusión en la película líquida y el transporte en el interior de los poros.

4. Bibliografía.

- [1] R.M. Gilbert, "Caffeine consumption. In: The Methylxanthine Beverages and Foods: Chemistry, Consumption, and Health Effects", Ed. Gene Spiller. Alan Liss, Inc. 1984, pp. 185-193.
- [2] M.A. Moro, I. Lizasoain, J.M. Ladero, "Drogodependencias", Ed. P. Lorenzo, J.M. Ladero, J.C. Leza, I. Lizasoain, Madrid, 2003, pp. 255-262.
- [3] "Physicians' Desk Reference for Nonprescription Drugs", Medical Economics Company, Montvale, New Jersey, 1996.
- [4] L.J. Standley, L.A. Kaplan. D. Smith, "Molecular tracers of organic matter sources to surface water resources", Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 3124-3130.
- [5] S. Sauvé, K. Aboulfadl, S. Dorner, P. Payment, G. Deschamps, M. Prévost, "Fecal coliforms, caffeine and carbamazepine in stormwater collection systems in a large urban area", Chemosphere 86 (2012) 118-123.
- [6] D.D. Tang-Liu, R.L. William, S. Riegelman, "Disposition of caffeine and its metabolites in man", J. Pharmacol. Exp. Ther. 224 (1983) 180-185.
- [7] T. Heberer, "Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water", J. Hydrol. 266 (2002) 175-189.

- [8] I.J. Buerge, T. Poiger, M.D. Müller, H.R. Buser, "Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters". *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 691-700.
- [9] Base de datos SRC Physical Properties: "Interactive PhysProp Database Demo"; <http://esc.syrres.com/interkow/physdemo.htm> [acceso 10-2012].
- [10] W.A. Cabrera-Lafaurie, F.R. Roman, A.J. Hernandez-Maldonado, "Transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine and caffeine from water", *J. Colloid Interf. Sci.* 386 (2012) 381-391.
- [11] R. Valladares Linares, V. Yangali-Quintanilla, Z. Li, G. Amy, "Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane", *Water Res.* 45 (2011) 6737-6744.
- [12] L.R. Radovic, I.F. Silva, J.I. Ume, J.A. Menéndez, C.A. León y León, A.W. Scaroni, "An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons", *Carbon* 35 (1997) 1339-1348.
- [13] S.A. Snyder, S. Adham, A.M. Redding, F.S. Cannon, J. De Carolis, J. Oppenheimer, E.C. Wert, Y. Yoon, "Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals", *Desalination* 202 (2007) 156-181.
- [14] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon –a critical review", *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.
- [15] M. Streat, J.W. Patrick, M.J. Camporro Pérez, "Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons", *Water Res.* 29 (1995) 467-472.
- [16] C. Moreno-Castilla, "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials", *Carbon* 42 (2004) 83-94.
- [17] I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, F.J. Vegas Fernández, "Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of

carbon characteristics and solution chemistry”, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6246-6250.

[18] L. Li, P.A. Quinlivan, D.R.U. Knappe, “Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution”, *Carbon* 40 (2002) 2085-2100.

[19] F. Villacanas, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, “Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons”, *J. Colloid Interf. Sci.* 293 (2006) 128-136.

[20] M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto, “Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon”, *Carbon* 38 (2000) 1807-1819.

[21] I. Pikaar, A.A. Koelmans, P.C.M. van Noort, “Sorption of organic compounds to activated carbons. Evaluation of isotherm models”, *Chemosphere* 65 (2006) 2343-2351.

[22] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, “Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash -kinetic study and equilibrium isotherm analyses”, *Dyes Pigments* 69 (2006) 210-223.

[23] S.D. Khattri, M.K. Singh, “Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption”, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1089-1094.

[24] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, “Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids”, *J. Chem. Soc.* (1960) 3973-3993.

[25] A.K. Mishra, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu, “Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes”, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 1026-1034.

[26] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, “Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk”, *Desalination* 265 (2011) 159-168.

[27] R. Navarrete Casas, A. García Rodríguez, F. Rey Bueno, A. Espínola Lara, C. Valenzuela Calahorra, A. Navarrete Guijosa, “Interactions of xanthenes with activated carbon II. The adsorption equilibrium”, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6026-6030.

- [28] M.J. Rivero, R. Ibáñez, I.M. Ortiz, "Mathematical modeling of styrene drying by adsorption onto activated alumina", *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2589-2592.
- [29] D. Richard, M.D. Núñez, D. Schweich, "Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Breakthrough curves", *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 213-219.
- [30] A. Rossner, S.A. Snyder, D.R.U. Knappe, "Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents", *Water Res.* 43 (2009) 3787-3796.
- [31] J. Chern, Y. Chien, "Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: Isotherms and breakthrough curves", *Water Res.* 36 (2002) 647-655.
- [32] C.J. Geankoplis, "Transport Process and Unit Operations", Ed. Compañía Editorial Continental, 3ª Ed., México, 1998, pp. 777-780.
- [33] M.G.A. Vieira, M.L. Gimenes, M.G.C. da Silva, "Modeling of the process of adsorption of nickel in bentonite clay", *Chem. Eng. Trans.* 17 (2009) 421-426.
- [34] P.C. Wankat, "Rate-controlled separations", Ed. Kluwer, Amsterdam, 1990, pp. 365-371.
- [35] S. Kananpanah, N. Dizadji, H. Abolghasemi, B. Salamatinia, "Developing a new model to predict mass transfer coefficient of salicylic acid adsorption onto IRA-93: Experimental and modeling", *Korean J. Chem. Eng.* 26 (2009) 1208-1212.
- [36] W.J. Weber, Jr., "Physicochemical processes for water quality control", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1972, pp. 375-392.
- [37] G. Bohart, E.Q. Adams, "Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine", *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 523-544.
- [38] S. Singh, V.C. Srivastava, I.D. Mall, "Fixed bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon", *Colloid. Surface. A* 332 (2009) 50-56.
- [39] R. Ocampo-Pérez, F. Orellana-García, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, I. Velo-Gala, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, "Nitroimidazoles adsorption on activated carbon cloth from aqueous solution", *J. Colloid Interf. Sci.* 401 (2013) 116-124.

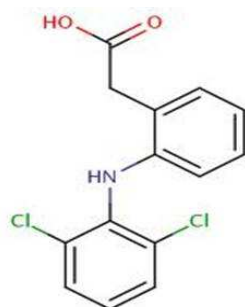
- [40] R. Leyva-Ramos, R. Ocampo-Pérez, J. Mendoza-Barrón, "External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth", *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 141-151.
- [41] A. Hajian, S. Azizian, "On the adsorption of some catechol derivatives from aqueous solutions onto activated carbon cloth: Equilibrium and kinetic studies", *J. Dispers. Sci. Technol.* 33 (2012) 1629-1634.
- [42] C. Moreno-Castilla, M.A. Fontecha-Cámara, M.A. Álvarez-Merino, M.V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, "Activated carbon cloth as adsorbent and oxidation catalyst for the removal of amitrole from aqueous solution", *Adsorption* 17 (2011) 413-419.
- [43] S.S. Baral, N. Das, T.S. Ramulu, S.K. Sahoo, S.N. Das, G. Roy Chaudhury, "Removal of Cr (VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column", *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1427-1435.
- [44] J. Goel, K. Kadirlevu, C. Rajagopal, V.K. Garg, "Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies", *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 211-220.
- [45] P. Le Cloirec, "Adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption of volatile organic compound (VOCs): A specific review", *Chinese J. Chem. Eng.* 20 (2012) 461-468.
- [46] M.V. López-Ramón, M.A. Fontecha-Cámara, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla, "Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth, and grains", *Water Res.* 41 (2007) 2865-2870.
- [47] M. Sánchez, J. Rams, M. Campo, A. Jiménez-Suárez, A. Ureña, "Characterization of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites by the nanoindentation technique", *Composites: Part B* 42 (2011) 638-644.
- [48] P. Li, T.-J. Zhao, J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, "Characterization of carbon nanofiber composites synthesized by shaping process", *Carbon* 43 (2005) 2701-2710.
- [49] Y.-C. Chiang, P.-Y. Wu, "Adsorption equilibrium of sulfur hexafluoride on multi-walled carbon nanotubes", *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 729-738.

- [50] P.A. Denis, F. Iribarne, “Thiophene adsorption on Single Wall Carbon Nanotubes and graphene”, *J. Mol. Struct.* 957 (2010) 114-119.
- [51] G.-C. Chen, X.-Q. Shan, Y.-S. Wang, B. Wen, Z.-G. Pei, Y.-N. Xie, T. Liu, J.J. Pignatello, “Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu (II)”, *Water Res.* 43 (2009) 2409-2418.
- [52] G. Sheng, J. Li, D. Shao, J. Hu, C. Chen, Y. Chen, X. Wang, “Adsorption of copper (II) on multiwalled carbon nanotubes in the absence and presence of humic or fulvic acids” *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 333-340.
- [53] Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu, Z. Zhu, “Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes”, *Bioresource Technol.* 101 (2010) 3040-3046.
- [54] P. Le Cloirec, C. Brasquet, E. Subrenat, “Adsorption onto fibrous activated carbon: Applications to water treatment”, *Energ. Fuel.* 11 (1997) 331-336.
- [55] A.K. Helmy, S.G. de Bussetti, E.A. Ferreira, “Adsorption of quinoline from aqueous solutions by some clays and oxides”, *Clay. Clay Miner.* 31 (1983) 29-36.
- [56] V. Gómez, M.S. Larrechi, M.P. Callao, “Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon”, *Chemosphere* 69 (2007) 1151-1158.
- [57] E.A. Müller, K.E. Gubbins, “Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behaviour of activated carbon surfaces”, *Carbon* 36 (1998) 1433-1438.
- [58] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, A.P. Carvalho, “Activated carbons for the adsorption of ibuprofen”, *Carbon* 45 (2007) 1979-1988.
- [59] P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman, “Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons”, *J. Colloid Interf. Sci.* 302 (2006) 408-416.
- [60] R. Coughlin, F. Ezra, “Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon”, *Environ. Sci. Technol.* 2 (1968) 292-297.
- [61] J.Q. Jiang, S.M. Ashekuzzaman, “Development of novel inorganic adsorbent for water treatment”, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1 (2012) 1-9.

- [62] S. Balci, "Nature of ammonium ion adsorption by sepiolite: Analysis of equilibrium data with several isotherms", *Water Res.* 38 (2004) 1129-1138.
- [63] P.-H. Chang, J.-S. Jean, W.T. Jiang, Z. Li, "Mechanism of tetracycline sorption on rectorite", *Colloid. Surface. A* 339 (2009) 94-99.
- [64] C.J. Wang, Z. Li, W.T. Jiang, "Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals", *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 723-728.
- [65] E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, "Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics", *Water Res.* 43 (2009) 2419-2430.
- [66] Z. Bekçi, Y. Seki, M.K. Yurdakoç, "Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF", *J. Hazard. Mater.* B133 (2006) 233-242.
- [67] A. Özcan, A.S. Özcan, S. Tunalı, T. Akar, I. Kiran, "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*", *J. Hazard. Mater.* 124 (2005) 200-208.
- [68] N. Ünlü, M. Ersoz, "Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymer sorbent from aqueous solutions", *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 272-280.
- [69] K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun, "Polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: A biosorbent for Reactive Black 5 from aqueous solution in an up-flow packed column", *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 44-49.
- [70] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, "Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste", *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 298-303.
- [71] Z. Aksu, S.S. Çagatay, F. Gönen, "Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity", *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 362-371.
- [72] M. Lezehari, M. Baudu, O. Bouras, J.P. Basly, "Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads", *J. Colloid Interf. Sci.* 379 (2012) 101-106.

- [73] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, X.K. Fu, "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study", *Bioresource Technol.* 113 (2012) 114-120.
- [74] R.E. Treybal, "Mass-transfer operations", Ed. McGraw-Hill, New York, 1955.
- [75] L.F. Delgado, P. Charles, K. Glucina, C. Morlay, "The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon -A review", *Sci. Total Environ.* 435-436 (2012) 509-525.
- [76] W.J. Weber, Jr., J.C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution", *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31-60.
- [77] V.K. Gupta, S.K. Srivastava, D. Mohan, "Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization, and column operations for the removal and recovery of Malachite Green from wastewater using activated carbon and activated slag", *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2207-2218.
- [78] S.J. Allen, G. McKay, K.Y.H. Khader, "Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto *sphagnum peat*", *Environ. Pollut.* 56 (1989) 39-50.
- [79] A.B. Albadarin, A.H. Al-Muhtaseb, G.M. Walker, S.J. Allen, M.N.M. Ahmad, "Retention of toxic chromium from aqueous phase by H₃PO₄-activated lignin: effect of salts and desorption studies", *Desalination* 274 (2011) 64-73.
- [80] J.S. Zogoroski, S.D. Fast, J.H. Jass, Jr., "Phenol removal by activated carbon", *J. Colloid Interf. Sci.* 55 (1976) 329-341.
- [81] A.B. Albadarin, C. Mangwandi, A.H. Al-Muhtaseb, G.M. Walker, S.J. Allen, M.N.M. Ahmad, "Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent", *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 193-202.
- [82] T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda, "Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasilensis* sawdust activated carbon", *J. Hazard. Mater.* 124 (2005) 192-199.

6. Diclofenaco



1. Introducción.

El **diclofenaco sódico**, sal sódica del ácido 2-[(2, 6-diclorofenil) amino] fenilacético, es un fármaco que pertenece al grupo de los antiinflamatorios no esteroideos (AINE's) que se utiliza como analgésico y antiinflamatorio en multitud de patologías, como el tratamiento de la artritis reumatoide. Se usa en todo el mundo y se estima que su volumen de producción es de cientos de toneladas anuales. Se utiliza en forma de comprimidos, cápsulas, supositorios, soluciones intravenosas y en geles para aplicación dérmica. Esta sustancia se metaboliza rápidamente a partir de su consumo oral, siendo de asimilación lenta por vía dérmica [1].

Las principales vías de entrada de los fármacos al medio ambiente son la inapropiada eliminación de la propia sustancia por parte de los usuarios, o a través de la excreción de las cantidades no metabolizadas de dichos fármacos. Las estaciones depuradoras de aguas residuales no cuentan con las tecnologías específicas para eliminar estos contaminantes en su totalidad, por lo que muchos de ellos son finalmente vertidos al medio ambiente acuático. Así, los porcentajes de eliminación de diclofenaco conseguidos en los tratamientos convencionales de depuración de aguas residuales varían entre el 21 al 40%, lo que explica su presencia extensiva en los efluentes de depuradoras [2-4].

Debido a su elevado consumo, que se cifra en 940 ton/año [3], esta sustancia se encuentra comúnmente presente en el medio acuático a nivel mundial [5-6]. Así, se ha encontrado en aguas residuales en concentraciones superiores a $1,3 \mu\text{g.L}^{-1}$, pudiendo alcanzar niveles de hasta $8,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ [7].

Por su parte, Ternes [8] detectó una concentración de diclofenaco de $0,81 \mu\text{g.L}^{-1}$ en efluentes de depuradora. Asimismo, en un estudio realizado por Heberer [9] de varios efluentes de estaciones depuradoras en Berlín, las sustancias encontradas en mayor concentración fueron carbamazepina, ácido clofibrico, cafeína y diclofenaco, siendo la de este último la más elevada, con un valor medio de $2,51 \mu\text{g.L}^{-1}$. También se ha detectado su presencia en aguas de consumo, lagos y ríos europeos [1, 10-11]. Estos estudios muestran además una gran variación en las concentraciones detectadas según el período de estudio, dependiendo del mes del año, el caudal de agua o el número de habitantes existentes.

De la misma manera que aún se desconoce el mecanismo de acción farmacológica de muchos fármacos, también hay un campo de investigación abierto sobre las posibles acciones bioquímicas en la biota acuática y terrestre, si bien se sabe que son capaces de sutiles pero dramáticos efectos aunque las concentraciones sean muy bajas.

Un estudio de campo realizado por el CSIC y el Instituto Catalán de Investigación del Agua en los ríos Guadalquivir, Júcar, Ebro y Llobregat ha encontrado restos de Voltarén® -una de las marcas en que se comercializa el diclofenaco- en la carne blanca de peces, concretamente siluro, carpa y barbo. La sustancia fue hallada en un 9% de las muestras analizadas. El equipo investigador considera que la acumulación de ese antiinflamatorio en determinadas especies pone en riesgo la biodiversidad [12].

Asimismo, se han encontrado concentraciones medias de diclofenaco superiores a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ en las aguas de los ríos Tajo, Jarama, Manzanares, Henares y Guadarrama (Valcárcel, [13]).

El diclofenaco, junto con la hormona sintética 17alfa-etinilestradiol, es uno de los escasos fármacos considerado como ecotóxico. Existe un estudio, por ejemplo, que lo responsabiliza de una drástica disminución de la población de buitres en Pakistán, en un 95% desde 1990 [14-16].

Por este motivo, el diclofenaco, junto con otras dos sustancias farmacéuticas, se ha incluido recientemente en la lista de contaminantes prioritarios a través de la Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de agosto de 2013.

En la Tabla 6.1 se recogen las propiedades físico-químicas más relevantes del diclofenaco.

Tabla 6.1. Propiedades físico-químicas del diclofenaco.

Masa molar (g.mol⁻¹)	Log K_{ow}	pK_a	Solubilidad en agua (mg.L⁻¹)	Dimensiones moleculares (nm)
318,1	0,70 [17]	4,15 [17]	2430	0,97 x 0,96 [18]

En este escenario, se plantean los procesos de adsorción como alternativa de tratamiento para la eliminación de diclofenaco del agua, estudiando diferentes adsorbentes y la influencia de sus propiedades sobre la eliminación del contaminante.

2. Adsorción de diclofenaco.

La adsorción de diclofenaco ha sido estudiada en la literatura por numerosos investigadores. En la Tabla 6.2 se muestran algunos de los trabajos centrados en la adsorción de este contaminante empleando diversos materiales como adsorbente.

Tabla 6.2. Referencias bibliográficas de trabajos de adsorción de diclofenaco.

Adsorbente	Referencia
Materiales silíceos	[18]
Nanotubos de carbono soportados en Al_2O_3	[19]
Carbón activado granular	[20]
Grafito expandido	[21]
Polímeros	[22]
Carbón activado a partir de residuos de aceituna	[23]

En este caso, se ha estudiado la adsorción de diclofenaco sobre carbones activados y otros materiales carbonosos (nanofibras y nanotubos de carbono).

2.1. Carbón activado granular F-400.

2.1.1. Equilibrio de adsorción.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos para determinar el tiempo de equilibrio en la adsorción de diclofenaco sobre carbón activado F-400 y la isoterma de adsorción.

En este caso, se emplearon disoluciones de diclofenaco en agua ultrapura de concentración inicial conocida, $C_0 = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, inferior a la utilizada en el caso de la cafeína, con objeto de estudiar el equilibrio en condiciones más parecidas a las concentraciones reales en aguas. No obstante, también se estudió el equilibrio partiendo de disoluciones de mayor concentración, $C_0 = 100,0 \text{ mg.L}^{-1}$, para observar si se produce alguna modificación en la forma de la isoterma. En las Figuras 6.1 a-c) se muestran los resultados obtenidos.

La Figura 6.1 a) muestra la variación de la cantidad adsorbida con el tiempo, poniendo en contacto un volumen de disolución de 1,0 L con una masa de adsorbente de 0,01 g, observándose un rápido incremento de la cantidad adsorbida en la etapa inicial que se amortigua hasta que se establece el equilibrio, cuando la capacidad de adsorción no varía en más de un 5%. Así, en estas condiciones, el tiempo de equilibrio estimado para el sistema diclofenaco-carbón activado F-400 fue de 450 horas.

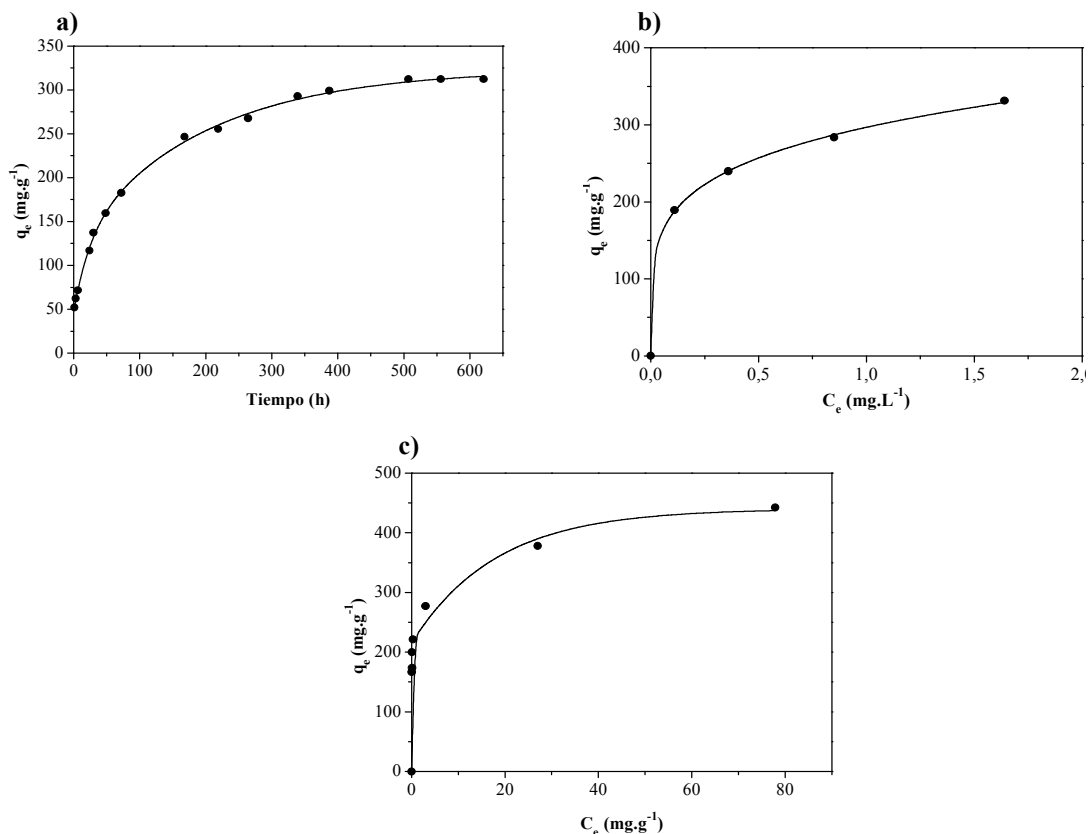


Fig. 6.1. (a) Determinación del tiempo de equilibrio, (b) Isotherma de adsorción de diclofenaco ($C_0 = 2,0 \text{ mg.L}^{-1}$), (c) Isotherma de adsorción de diclofenaco ($C_0 = 100,0 \text{ mg.L}^{-1}$), sobre carbón activado granular F-400 a 30° C.

En la Figura 6.1 b) se muestra la isoterma de adsorción obtenida con disoluciones de concentración $C_0 = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$. La isoterma puede clasificarse dentro del tipo L2, según la clasificación de Giles [24], es decir de tipo Langmuir, que suele darse en la mayoría de los casos cuando se trata de disoluciones de baja concentración.

Asimismo, es característica de procesos de adsorción en los que el adsorbato no se orienta en forma vertical para ser adsorbido sobre la superficie carbonosa, y en los que no existe una fuerte competencia entre el soluto y las moléculas de agua por los sitios de adsorción disponibles en el carbón.

En la Figura 6.1 c) se muestra la isoterma de adsorción obtenida con disoluciones de diclofenaco de concentración $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, observándose que en este caso sí se ha completado la saturación de la monocapa. Las capacidades de adsorción en el equilibrio obtenidas son de 331 mg.g^{-1} , para $C_0 = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, y de 443 mg.g^{-1} para $C_0 = 100,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

El diclofenaco posee en su estructura varios grupos aceptores de electrones -dos cloros sustituyentes y un grupo carboxilo –COOH-, que retiran densidad electrónica del anillo aromático, haciéndole aceptor π , de modo que se establecen fuertes interacciones π - π con la superficie carbonosa, aumentando la energía de adsorción [25-26]. Así pues, en este caso, las interacciones π - π y/o otras interacciones polares específicas pueden considerarse como mecanismos relevantes. En concreto, la formación de puentes de hidrógeno parece ser el mecanismo de adsorción predominante en este caso [27-28].

El otro mecanismo que tiene especial relevancia en este proceso es el efecto de exclusión por tamaño molecular, gran condicionante en la adsorción de compuestos monoaromáticos y farmacéuticos sobre carbones activados y carbones microporosos ordenados [29]. En este caso, el impedimento estérico, ya sea debido al tamaño molecular o a la orientación de la misma, podría limitar la difusión de la molécula de diclofenaco en los poros más internos del adsorbente. Esto explicaría el mayor tiempo de operación necesario para alcanzar el equilibrio, si se compara con la cafeína en las mismas condiciones de trabajo. Este fenómeno se observará también en las curvas de rotura de diclofenaco obtenidas en el proceso de adsorción en dinámico.

Asimismo, las interacciones electrostáticas y de carácter hidrófobo con los grupos funcionales presentes en la estructura carbonosa juegan también un papel importante en el proceso de adsorción de este microcontaminante.

Los datos experimentales de adsorción en el equilibrio se han ajustado a diferentes modelos teóricos de adsorción, concretamente a los modelos de Langmuir, Freundlich y Toth. En la Tabla 6.3 se muestran los parámetros característicos de estas ecuaciones.

Tabla 6.3. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción.

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	q_{sat} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F (L.g ⁻¹)	n_F	R^2
$C_0 = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$	357,1	7,0	0,9938	296,5	4,9	0,9987
$C_0 = 100,0 \text{ mg.L}^{-1}$	434,8	1,1	0,9966	249,4	7,9	0,9659
	<i>Toth</i>					
	A (mg.g ⁻¹)	B (mg.L ⁻¹)	D		R^2	
$C_0 = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$	672,6	0,2	0,2		0,9978	
$C_0 = 100,0 \text{ mg.L}^{-1}$	838,9	0,2	0,1		0,9958	

En los tres casos el ajuste es bastante satisfactorio, aunque, para el caso de la isoterma con concentración $C_0 = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, el modelo que mejor predice los resultados experimentales es el modelo de Freundlich, mientras que para la isoterma obtenida a concentración inicial superior, $C_0 = 100,0 \text{ mg.L}^{-1}$, se trata del modelo de Langmuir. Se

comprueba de este modo cómo Langmuir reproduce mejor las isothermas en las que se ha completado la monocapa, mientras que el modelo de Freundlich ajusta más adecuadamente aquellos casos en los que aún no se ha alcanzado la meseta de la saturación [30].

a. Efecto del pH.

Se ha estudiado el efecto del pH mediante diferentes experimentos de adsorción a valores de pH en el intervalo de 3 a 9. Las disoluciones de diclofenaco a tratar se llevaron al valor de pH deseado empleando disoluciones tampón, manteniéndose un control diario del pH, con objeto de verificar que éste no se modificó en el transcurso del experimento.

En la Figura 6.2 se muestran la capacidad de adsorción frente al pH, observándose una fuerte reducción de la capacidad de adsorción al aumentar el pH del medio. Parece que las interacciones entre los electrones π del anillo aromático del adsorbato y aquellos presentes en la estructura del carbón no justifican la disminución de la capacidad de adsorción. Como es sabido, el pH afecta las propiedades superficiales de adsorbato y adsorbente, por lo que, en este caso, otros mecanismos están interfiriendo en el proceso de adsorción.

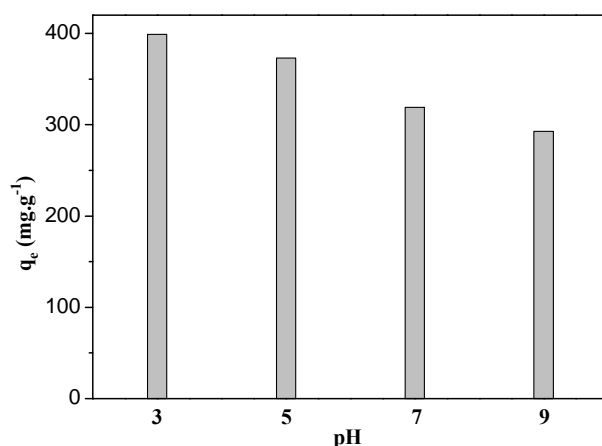


Fig. 6.2. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de diclofenaco.

La superficie del carbón activado, debido a su carácter anfótero, es neutra a $\text{pH} = \text{P.I.E.}$, está cargada negativamente a valores de pH superiores al punto isoeléctrico (P.I.E.) y positivamente para pH inferiores al P.I.E. Respecto al diclofenaco, presenta carga neutra a valores de pH por debajo de su punto de disociación, $\text{pK}_a = 4,15$, y adquiere carga negativa a pH superiores debido a la disociación de la molécula en aniones carboxilato (Figura 6.3). Por tanto, para valores de $\text{pH} < \text{P.I.E.}$ ($\text{pH} = 5,0$), el carbón activado está cargado positivamente, mientras que el diclofenaco es neutro; en estas condiciones, la adsorción está condicionada por la formación de puentes de hidrógeno y de fuerzas de van der Waals [23].

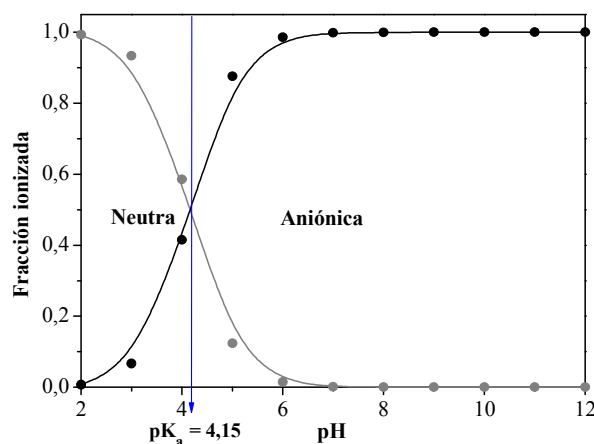


Fig. 6.3. Diagrama de especiación del diclofenaco.

Asimismo, a $\text{pH} > \text{P.I.E.}$, la superficie del adsorbente está cargada negativamente, y una elevada proporción del adsorbato está en forma aniónica, lo que genera la repulsión electrostática entre los aniones y la superficie del adsorbente. Esto explica la disminución de la capacidad de adsorción de diclofenaco a estos valores de pH. En este escenario, las interacciones electrostáticas se convierten en el mecanismo dominante del proceso de adsorción.

Por tanto, la disminución del pH provoca un incremento en la capacidad de adsorción de compuestos ácidos. Este hallazgo es consistente con los estudios sobre adsorción de contaminantes de carácter ácido -como ácido clofibrico, diclofenaco, ibuprofeno y ketoprofeno- sobre adsorbentes poliméricos, carbón activado o sílice SBA-15 [22-23, 31].

2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo.

Se ha estudiado la adsorción de diclofenaco en lechos fijos de carbón activado F-400, analizando la influencia del caudal volumétrico y de la masa de adsorbente sobre el tiempo de rotura, la forma de la curva y los parámetros de adsorción. Las condiciones de operación ensayadas se recogen en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción de diclofenaco en lecho fijo.

	Masa adsorbente (g)	Concentración inicial (mg L ⁻¹)	Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)
<i>Variación caudal volumétrico</i>	0,4	10,0	2,0
	0,4	10,0	3,0
<i>Variación masa de adsorbente (*)</i>	0,4	10,0	3,0
	1,0	10,0	3,0

(*) Las masas de adsorbente referidas, 0,4 y 1,0 g, corresponden a longitudes de lecho de 4,0 y 10,0 cm, respectivamente.

Para determinar las curvas de rotura se tomaron muestras del efluente a intervalos de tiempo regulares, determinando la concentración de diclofenaco mediante HPLC, tal y como se describe en el Capítulo 3. Materiales y métodos.

a. Efecto del caudal volumétrico.

Las curvas de rotura generadas empleando diferentes caudales volumétricos, con una concentración inicial de diclofenaco de $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ y una masa de adsorbente de $0,4 \text{ g}$ se muestran en la Figura 6.4.

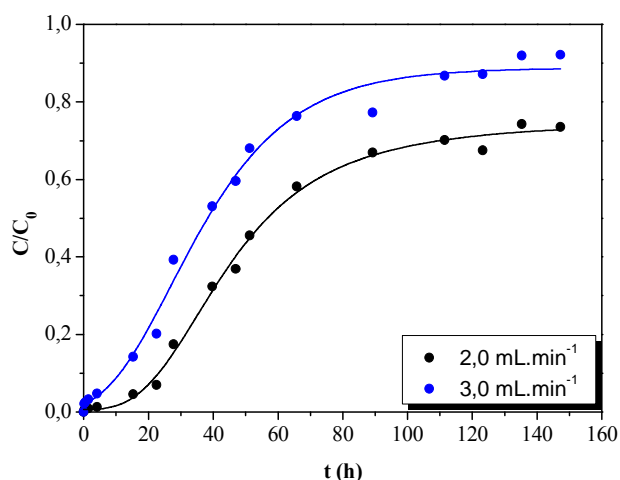


Fig. 6.4. Curvas de rotura de la adsorción de diclofenaco sobre carbón activado a diferentes caudales.

Se observa que en todos los casos, las curvas de rotura muestran un perfil en forma de S con mucha cola, característico de procesos de adsorción en los que se está produciendo un gran efecto difusional de la molécula, atribuible a los impedimentos estéricos ya mencionados, probablemente debidos a la forma y orientación del adsorbible en el momento de ser adsorbido.

Otra característica común a todos los experimentos realizados es el adelanto en el tiempo de rotura, lo que se traduce en una reducción considerable en la capacidad de adsorción a este tiempo. Además, en todos los casos, no se alcanza la saturación total del lecho, indicativo también de que los impedimentos estéricos están condicionando la capacidad de adsorción y cinética del proceso.

Igual que ocurría en la adsorción de cafeína, la curva de rotura para el mayor de los caudales empleados presenta una pendiente más pronunciada, lo que sugiere que la resistencia a la transferencia de materia externa está afectando a la velocidad del proceso. Además, el nivel de saturación obtenido, y por tanto la capacidad de adsorción a saturación, es superior para el mayor caudal.

b. Efecto de la masa de adsorbente.

El efecto de la masa de adsorbente sobre las curvas de rotura de diclofenaco se muestra en la Figura 6.5. Como era de esperar, el tiempo de rotura aumenta conforme lo hace la masa de adsorbente empleada. Así, los valores de tiempo de rotura (correspondientes a $C/C_0 = 0,05$) fueron de 4,2 y 31,3 horas para las columnas que contienen 0,4 y 1,0 g de adsorbente, respectivamente; en cuanto a los tiempos de saturación, se calcularon para $C/C_0 = 0,80$, dado que no se alcanza la saturación completa, resultando ser de 96 y 259 horas, respectivamente.

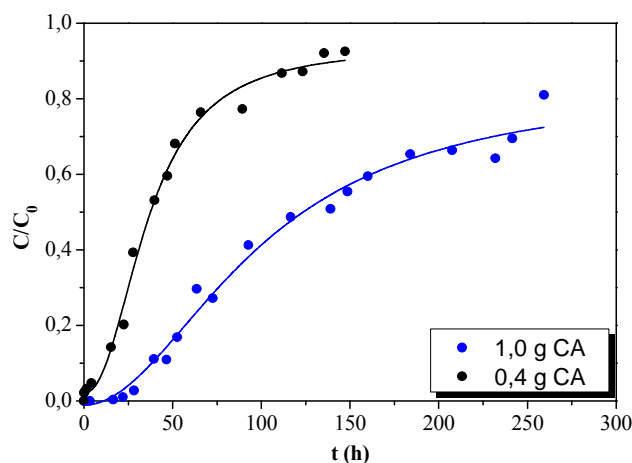


Fig. 6.5. Curvas de rotura de la adsorción de diclofenaco sobre carbón activado a diferentes masas de adsorbente.

Nuevamente el nivel de saturación alcanzado es menor de la unidad en ambos casos, siendo inferior para el lecho de mayor longitud, lo que sugiere que la mayor disponibilidad de sitios de adsorción no mejora la saturación del lecho. Además, a mayor masa de adsorbente empleada, la pendiente de la curva disminuye, obteniendo un perfil mucho más tendido, que sugiere mayor longitud de la zona de transferencia de materia.

c. Determinación de parámetros de adsorción.

Se calcularon a continuación los valores de la capacidad a tiempo de rotura, q_t (mg.g^{-1}), y saturación, q_s (mg.g^{-1}), la longitud de la zona de transferencia de materia, ZTM (cm), la fracción de lecho útil, FLU (%) y el coeficiente global de transferencia de materia, K_{La} (h^{-1}) para las condiciones de trabajo ensayadas. Los resultados se muestran en la Tabla 6.5.

La capacidad de adsorción a saturación obtenida en el lecho es significativamente inferior a la determinada a partir del estudio en equilibrio, puesto que no se llega a alcanzar la saturación total, lo que es indicativo de que no ha habido suficiente tiempo de contacto para superar las resistencias difusionales, y que no se alcanza un verdadero equilibrio en el lecho [32].

Asimismo, la longitud de la zona de transferencia de materia es muy elevada, confirmándose que la adsorción de este contaminante sobre carbón activado F-400 es desfavorable debido al impedimento estérico en el poro, que genera una elevada resistencia difusional, lo que hace el proceso significativamente más lento. Esto se traduce en valores bajos de utilización del lecho, puesto que un alto porcentaje del lecho corresponde a la zona de transferencia de materia, siendo más reducida, por tanto, la longitud de lecho saturado.

Tabla 6.5. Parámetros de adsorción de diclofenaco en lecho fijo sobre carbón activado.

<i>Parámetro</i>	Masa de adsorbente (g)		Caudal volumétrico (mL.min⁻¹)	
	0,4	1,0	2,0	3,0
<i>q_r (mg.g⁻¹)</i>	16,8	44,9	32,6	16,6
<i>q_s (mg.g⁻¹)</i>	184,7	172,3	110,2	182,9
<i>ZTM (cm)</i>	3,64	7,39	2,82	3,64
<i>FLU (adim.)</i>	0,09	0,26	0,30	0,09
<i>K_{La} (h⁻¹)</i>	1485	331	1325	1485

El coeficiente global de transferencia de materia aumenta al incrementarse el caudal volumétrico, lo que denota una resistencia a la transferencia de materia externa significativa, que se reduce con el aumento de esta variable.

2.2. Nanofibras y nanotubos de carbono.

En este caso, únicamente se ha estudiado la adsorción de diclofenaco sobre nanofibras y nanotubos de carbono en modo estático, obteniendo las isotermas de adsorción respectivas para cada uno de los adsorbentes comerciales de carácter mesoporoso. Los resultados experimentales se recogen en la Figura 6.6.

Se observa una disminución muy significativa de la capacidad de adsorción - comparada con el carbón microporoso F-400-, asociada a las propiedades texturales de los adsorbentes empleados, en tanto que la reducción en el volumen de poro mostrada por los adsorbentes mesoporosos conduce a la disminución de la capacidad de adsorción. Los nanotubos de carbono presentan una capacidad algo superior a la encontrada para las nanofibras, con valores de 29 mg.g⁻¹ y 22 mg.g⁻¹, respectivamente.

La forma de la isoterma de adsorción es muy parecida a la encontrada para el carbón activado F-400, pudiéndose clasificar también como tipo L2 [24]. Se observa que en ninguno de los dos casos se ha completado la monocapa. Las isotermas

obtenidas son similares a las encontradas en bibliografía en sistemas mesoporosos como la sílice SBA-15 [31].

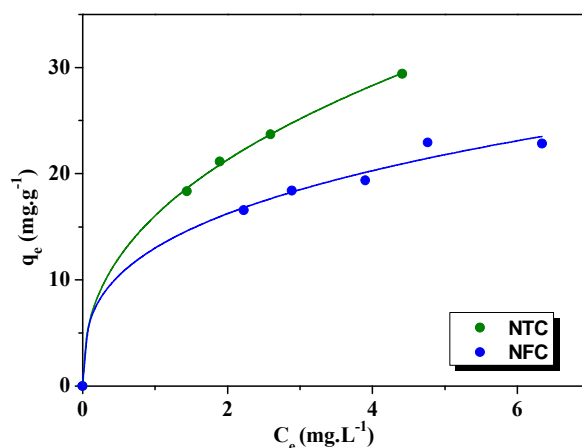


Fig. 6.6. Isoterma de adsorción de diclofenaco sobre nanofibras y nanotubos de carbono a 30°C.

El ajuste de los datos experimentales se realizó a través de modelos de dos parámetros (Langmuir y Freundlich) y de tres parámetros (Toth y Redlich-Peterson). Los resultados se recogen en la Tabla 6.6.

Todos los modelos empleados reproducen satisfactoriamente los datos experimentales. En cuanto a las nanofibras de carbón, se concluye que la isoterma de adsorción se predice de forma más adecuada empleando el modelo de Langmuir, a pesar de que este modelo asume que la superficie del sólido es energéticamente homogénea, lo que no es generalmente cierto en el caso de los materiales carbonosos.

Tabla 6.6. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción.

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>				
	q_{sat} (mg.g^{-1})	b (L.mg^{-1})	R^2	K_F (L.g^{-1})	n_F	R^2		
NFC	29,9	0,6	0,9901	13,0	3,1	0,9888		
NTC	41,4	0,5	0,9990	16,0	2,4	0,9995		
	<i>Toth</i>			<i>Redlich-Peterson</i>				
	A (mg.g^{-1})	B (mg.L^{-1})	D	R^2	K_R (L.g^{-1})	a_R (L.mg^{-1})	b_R	R^2
NFC	29,4	1,9	1,0	0,9867	15,1	0,5	1,1	0,9868
NTC	119,0	1,0	0,3	0,9995	19,6	0,5	1,3	0,9996

La isoterma de adsorción de diclofenaco sobre nanotubos de carbono se reproduce algo mejor mediante la ecuación de Redlich-Peterson, presentando un valor de coeficiente de correlación superior, probablemente por contener un parámetro adicional que le permite ajustar mejor los datos experimentales.

2.3. *Materiales carbonosos sintetizados.*

El carbón preparado a partir de hueso de melocotón y los dos materiales modificados a partir del mismo se han empleado en la adsorción de diclofenaco presente en disolución acuosa. Se ha trabajado estudiando la cinética y la isoterma de adsorción, para pasar a continuación a desarrollar experimentos en columnas de lecho fijo.

2.3.1. *Equilibrio de adsorción.*

Se ha determinado el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y las isotermas de adsorción de diclofenaco sobre los tres materiales sintetizados utilizando disoluciones de diclofenaco de concentración inicial conocida, de 100 mg.L^{-1} , y empleando volúmenes de disolución de 50 mL a los que se añaden diferentes masas de adsorbente, en un baño termostatzado a 30°C .

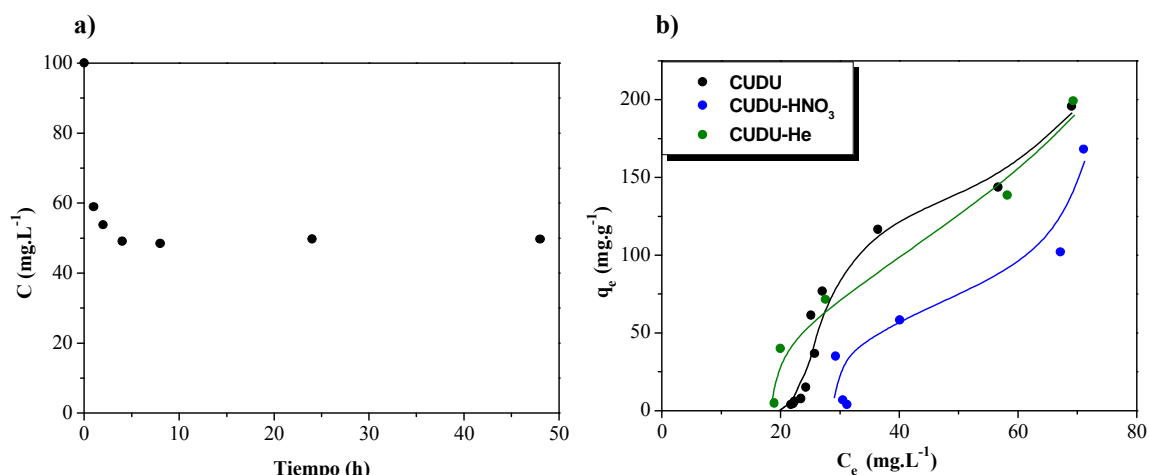


Fig. 6.7. (a) Evolución de la concentración de diclofenaco con el tiempo sobre el carbón original, (b) Isotermas de adsorción de diclofenaco sobre materiales carbonosos sintetizados a 30°C .

En la Figura 6.7 a) se representa la variación de la concentración de diclofenaco con el tiempo en un experimento realizado con una masa de carbón de 0,12 g. Se observa que el equilibrio se alcanza rápidamente, ya que a partir de 5 horas no se aprecia variación en la concentración. Sin embargo, la eliminación de diclofenaco en este material se ve claramente desfavorecida, si se compara con las cifras obtenidas para la cafeína, mostrando poca afinidad entre adsorbato y adsorbente. El valor final de la concentración de diclofenaco es de 50 mg.L^{-1} , adsorbiéndose un 50% de la cantidad alimentada y quedando el resto en equilibrio en la disolución.

En la Figura 6.7 b) se representan las isotermas de adsorción de diclofenaco sobre los tres materiales sintetizados. Las isotermas presentan una forma sigmoidea, no siendo significativa la cantidad adsorbida para concentraciones de diclofenaco en disolución inferiores a 20 mg.L^{-1} . En todos los casos, se produce una disminución significativa de la capacidad de adsorción respecto a la obtenida con el carbón comercial microporoso

F-400 para una concentración de equilibrio dada, o respecto a la eliminación de cafeína sobre estos mismos materiales; asimismo, para un valor dado de la concentración en la disolución, la capacidad resulta inferior para el carbón tratado con ácido nítrico.

Las isothermas de adsorción se pueden clasificar como subtipo S-3, según la clasificación de Giles [24], no llegándose a alcanzar la saturación superficial en ninguno de los casos, e indicando que existe adsorción competitiva entre el soluto y el medio acuoso en el que está presente, especialmente para los sitios de adsorción de mayor fortaleza. Este hecho es indicativo, por tanto, de una interacción débil entre las moléculas de diclofenaco y el sólido a bajas concentraciones de adsorbato.

Sin embargo, a medida que la concentración de la fase líquida comienza a aumentar, también lo hace la pendiente de la curva. Este comportamiento se debe a un efecto sinérgico -adsorción cooperativa de las moléculas adsorbidas-, de manera que el adsorbato establece interacciones con las moléculas de la fase acuosa, facilitando su adsorción, a la vez que la superficie se hace más hidrófoba. Es decir, el progresivo llenado de los sitios de adsorción originado por la cooperación entre adsorbato y soluto incrementa la afinidad del adsorbente por las moléculas de soluto en disolución, aumentando, por tanto, la capacidad de adsorción de diclofenaco [32-33].

La menor capacidad de adsorción del carbón tratado con ácido nítrico puede atribuirse al aumento en la superficie carbonosa de grupos oxigenados -fundamentalmente, ácidos carboxílicos y ésteres- que confieren al carbón un carácter más polar, estando así más favorecida la adsorción de moléculas de agua [34].

El empleo de modelos de adsorción convencionales como Langmuir o Freundlich no reproduce adecuadamente los datos experimentales, ya que éstos no describen una isoterma tipo S, al no tener en cuenta la competición entre el adsorbato y las moléculas de agua. Para la reproducción de los puntos experimentales se ha empleado la ecuación de Sips, que tiene en cuenta la forma sigmoidea de la isoterma. En la Tabla 6.7 se muestran los parámetros característicos de esta ecuación, así como el valor de la estimación del error por el método estándar, SE.

Es frecuente encontrar este tipo de isothermas en la adsorción de contaminantes orgánicos sobre adsorbentes carbonosos, sobre todo en el caso de sustancias con importante carácter hidrófobo. En bibliografía se han encontrado resultados similares en la adsorción de 2,4,6-triclorofenol y diurón [35-36]. También se han observado resultados similares al estudiar la adsorción de diurón sobre esmectitas y otros minerales arcillosos [37].

Tabla 6.7. Parámetros del modelo de Sips aplicado a la adsorción de diclofenaco sobre los materiales carbonosos sintetizados.

<i>Parámetro</i>	Carbón original CUDU	Carbón CUDU modif. HNO₃	Carbón CUDU modif. He
<i>q_{sat} (mg.g⁻¹)</i>	4532	4058	3215
<i>b (L.mg⁻¹)</i>	2,4.10 ⁻³	3,6.10 ⁻³	2,3.10 ⁻³
<i>n</i>	0,6	0,4	0,7
<i>SE</i>	24,1	18,2	14,6

2.3.2. Adsorción en columnas de lecho fijo.

El estudio de la adsorción en lecho fijo sobre los carbones preparados ha conducido a la determinación de las curvas de rotura características del sistema. Los experimentos se han llevado a cabo en las siguientes condiciones: $C_0 = 15,0 \text{ mg.L}^{-1}$, caudal volumétrico = $3,0 \text{ mL.min}^{-1}$, masa de carbón entre 0,6 y 1,0 g, temperatura = $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, trabajando a pH natural.

En las Figuras 6.8 a) y b) se muestran las curvas de rotura de la adsorción de diclofenaco sobre carbón original y oxidado, respectivamente, obtenidas con diferentes masas de adsorbente. Las curvas no presentan forma sigmoidea, con valores de C/C_0 apreciables desde $t = 0$, lo que indica una baja velocidad de adsorción con una zona de transferencia de materia muy amplia, que debe abarcar todo el lecho de adsorción.

En la Figura 6.8 c) se comparan las isothermas correspondientes al carbón sintetizado y al tratado con ácido nítrico, poniéndose de manifiesto la menor capacidad de éste último, que se explica por la mayor presencia de grupos oxigenados de carácter hidrófilo.

En la Tabla 6.8 se reseñan los parámetros de adsorción calculados para el carbón original y el tratado con ácido nítrico en el ensayo realizado con una masa de adsorbente de 0,6 g. Estos parámetros confirman los resultados de las curvas de rotura, con capacidad de adsorción a saturación muy reducida para el carbón oxidado y longitudes de la zona de transferencia de materia que ocupan buena parte de la longitud total del lecho.

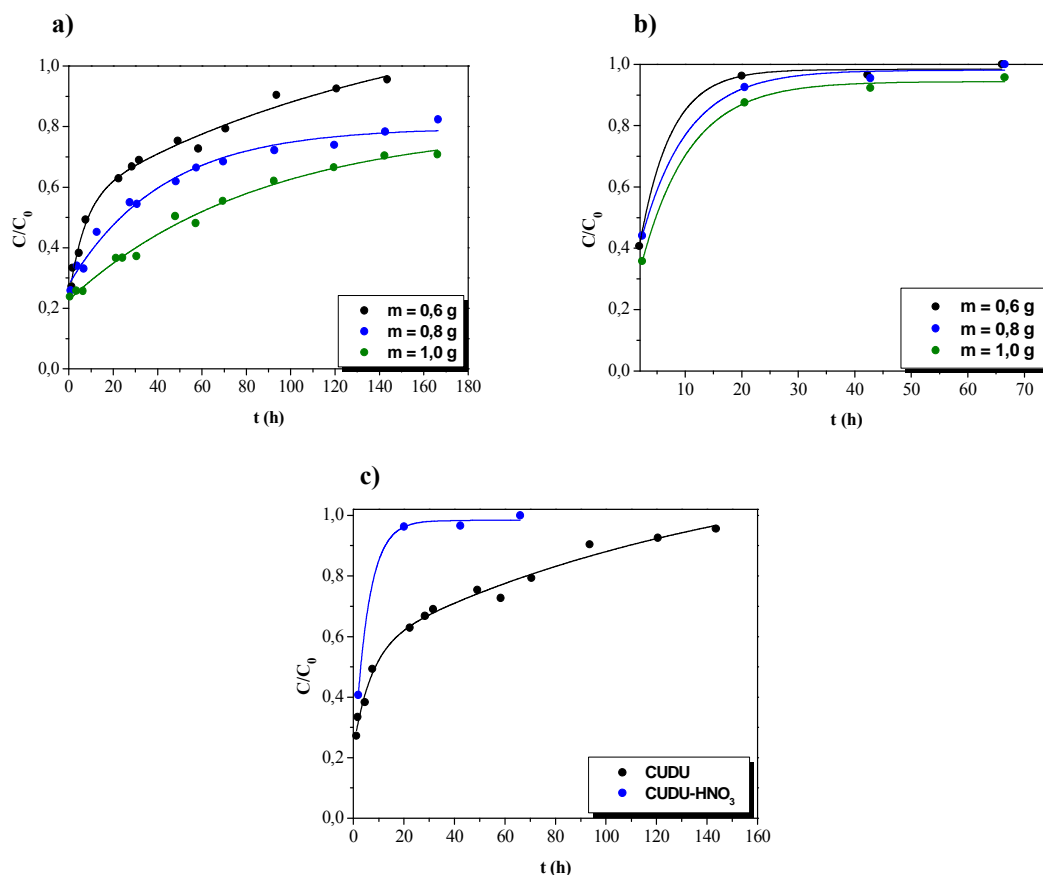


Fig. 6.8. Curvas de rotura de la adsorción de diclofenaco a diferentes masas de adsorbente sobre (a) Carbón activado original, (b) Carbón modificado con ácido nítrico, (c) Comparación de curvas de rotura de diclofenaco sobre carbón activado original y tratado con ácido nítrico ($m = 0,6$ g).

Tabla 6.8. Parámetros de adsorción de diclofenaco en lecho fijo sobre el carbón original y el carbón tratado con ácido nítrico.

<i>Parámetro</i>	Carbón original CUDU	Carbón CUDU modif. HNO_3
q_r ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	5,0	8,6
q_s ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	115,5	39,7
MTZ (cm)	5,74	4,70
FLU (adim.)	0,04	0,22
Y (%)	17,89	13,36

Según postula el modelo de simulación molecular de Müller y Gubbins [38], los grupos carboxílicos forman aglomerados con las moléculas de agua, bloqueando total o

parcialmente la entrada de los poros internos. En este escenario, la adsorción de las moléculas de agua se ve altamente favorecida, provocando un descenso importante en la eliminación de diclofenaco.

3. Conclusiones.

Las conclusiones más relevantes que se pueden extraer de este Capítulo se detallan a continuación:

- La isoterma de adsorción de diclofenaco sobre **carbón activado comercial F-400** se clasifica dentro del tipo L2, indicando que el adsorbato se orienta de forma vertical para ser adsorbido sobre la superficie carbonosa.
- La formación de puentes de hidrógeno debidos a la deslocalización de la nube electrónica, junto con las limitaciones difusionales ocasionadas por efectos estéricos, parecen ser los mecanismos dominantes del proceso de adsorción.
- Sobrepassado el punto de disociación de la molécula, el pH del medio influye significativamente sobre la capacidad de adsorción de diclofenaco, disminuyendo la capacidad conforme aumenta el pH.
- Las curvas de rotura obtenidas en la adsorción de diclofenaco sobre carbón activado F-400 presentan un perfil en forma de S con mucha cola, no alcanzándose la saturación total del lecho, lo que es indicativo de procesos en los que se está produciendo una gran resistencia difusional.
- Se evidencia la influencia positiva del aumento del caudal volumétrico en la resistencia a la transferencia de materia externa.
- La adsorción de diclofenaco sobre materiales mesoporosos **-nanofibras y nanotubos de carbono-** conduce a una disminución muy significativa de la capacidad de adsorción, asociada a las propiedades texturales de estos materiales.
- La eliminación de diclofenaco mediante **materiales carbonosos sintetizados** está desfavorecida, teniendo lugar un efecto competitivo entre la molécula de diclofenaco y el medio acuoso en el que está presente. La presencia de grupos carboxílicos y ésteres en mayor cuantía en la superficie carbonosa favorece la adsorción de moléculas de agua, provocando un descenso en la capacidad de adsorción de diclofenaco.

4. Bibliografía.

- [1] H.R. Buser, T. Poiger, M.D. Müller, "Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: Rapid photodegradation in a lake", *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3449-3456.
- [2] L.H.M.L.M. Santos, A.N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C.B.S.M. Montenegro, "Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment", *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 45-95.
- [3] Y. Zhang, S. Geißen, C. Gal, "Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies", *Chemosphere* 73 (2008) 1151-1161.
- [4] M. Stumpf, T.A. Ternes, R. Wilken, S.V. Rodrigues, W. Baumann, "Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil", *Sci. Total Environ.* 225 (1999) 135-141.
- [5] C.G. Daughton, T.A. Ternes, "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?", *Environ. Health. Perspect.* 107 (1999) 907-938.
- [6] M. Pedrouzo, F. Borrull, E. Pocurull, R. Marcé, "Presence of pharmaceuticals and hormones in waters from sewage treatment plants", *Water. Air. Soil. Pollut.* 217 (2011) 267-281.
- [7] T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, H.J. Bauch, B. Haist-Gulde, G. Preus, U. Wilme, N. Zulei-Seibert, "Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment", *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3855-3863.
- [8] T.A. Ternes, "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers", *Water Res.* 32 (1998) 3245-3260.
- [9] T. Heberer, "Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water", *J. Hydrol.* 266 (2002) 175-189.
- [10] T. Heberer, K. Reddersen, A. Mechliniski, "From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas", *Water Sci. Technol.* 46 (2002) 81-88.

- [11] C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Müller, "Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters", *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1061-1068.
- [12] <http://www.rtve.es/alacarta/videos/telediario/presencia-diclofenaco-aguas-rios-del-mediterraneo/1597508/> [acceso 11-2013].
- [13] <http://www.ucci.urjc.es/presencia-de-medicamentos-yo-metabolitos-de-uso-humano-en-el-agua-de-los-principales-rios-de-la-comunidad-de-madrid/> [acceso 11-2013].
- [14] J.L. Oaks, M. Gilbert, M.Z. Virani, R.T. Watson, C.U. Meteyer, B.A. Rideout, H.L. Shivaprasad, S. Ahmed, M.J.I. Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, A.A. Khan, "Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan", *Nature* 427 (2004) 630-633.
- [15] R. Triebkorn, H. Casper, A. Heyd, R. Eikemper, H.-R. Köhler, J. Schwaiger, "Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II: citopatological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)", *Aquat. Toxicol.* 68 (2004) 151-166.
- [16] E. Touraud, B. Roig, J.P. Sumpter, C. Coetsier, "Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: risk for humans?", *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214 (2011) 437-441.
- [17] Base de datos SRC Physical Properties: "*Interactive PhysProp Database Demo*"; <http://esc.syrres.com/interkow/physdemo.htm> [acceso 10-2013].
- [18] N. Suriyanon, P. Punyapalakul, C. Ngamcharussrivichai, "Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials", *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 208-218.
- [19] H. Wei, S. Deng, Q. Huang, Y. Nie, B. Wang, J. Huang, G. Yu, "Regenerable granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents for diclofenac sodium and carbamazepine removal from aqueous solution", *Water Res.* 47 (2013) 4139-4147.
- [20] L.N. Nguyen, F.I. Hai, J. Kang, W.E. Price, L.D. Nghiem, "Coupling granular activated carbon adsorption with membrane bioreactor treatment for trace organic contaminant removal: Breakthrough behavior of persistent and hydrophilic compounds", *J. Environ. Manage.* 119 (2013) 173-181.

- [21] M.D. Vedenyapina, D.A. Borisova, A.P. Simakova, "Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions on expanded graphite", *Solid Fuel Chem.* 47 (2013) 59-63.
- [22] C.-M. Dai, J. Zhang, Y.-L. Zhang, X.-F. Zhou, Y.-P. Duan, S.-G. Liu, "Selective removal of acidic pharmaceuticals from contaminated lake water using multi-templates molecularly imprinted polymer", *Chem. Eng. J.* 211-212 (2012) 302-309.
- [23] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blázquez, "Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product", *Chem. Eng. J.* 211-212 (2012) 310-317.
- [24] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, "Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids", *J. Chem. Soc.* (1960) 3973-3993.
- [25] A.H. Sulaymon, K.W. Ahmed, "Competitive adsorption of furfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column", *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 392-397.
- [26] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters", *J. Hazard. Mater.* 14 (2007) 381-394.
- [27] E.R.V. Dickenson, J.E. Drewes, "Quantitative structure property relationships for the adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon", *Water Sci. Technol.* 62 (2010) 2270-2276.
- [28] L.L. Ji, F.L. Liu, Z.Y. Xu, S.R. Zheng, D.Q. Zhu, "Adsorption of pharmaceutical antibiotics on template-synthesized ordered micro- and mesoporous carbons", *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 3116-3122.
- [29] W. Chen, L. Duan, D.Q. Zhu, "Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes", *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 8295-8300.
- [30] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, "Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk", *Desalination* 265 (2011) 159-168.

- [31] T.X. Bui, H. Choi, "Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15", *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 602-608.
- [32] V. Gómez, M.S. Larrechi, M.P. Callao, "Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon", *Chemosphere* 69 (2007) 1151-1158.
- [33] O. Bouras, J.-C. Bollinger, M. Baudu, H. Khalaf, "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays", *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 240-250.
- [34] T.J. Bandoz, C.O. Ania, "Surface Chemistry of Activated Carbons and its Characterization. In *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*", Ed. Elsevier, New York, 2006, Vol. 7.
- [35] D. Krishnaiah, S.M. Anisuzzaman, A. Bono, R. Sarbatly, "Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) onto activated carbon", *J. King Saud Univ. Sci.* 25 (2013) 251-255.
- [36] M. Al Bahri, L. Calvo, J. Lemus, M.A. Gilarranz, J. Palomar, J.J. Rodríguez, "Mechanistic understanding of the behavior of diuron in the adsorption from water onto activated carbon", *Chem. Eng. J.* 198-199 (2012) 346-354.
- [37] R. Calvet, "Adsorption of organic chemicals in soils", *Environ. Health Perspect.* 83 (1989) 145-177.
- [38] E.A. Müller, K.E. Gubbins, "Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behaviour of activated carbon surfaces", *Carbon* 36 (1998) 1433-1438.

7. Atenolol



1. Introducción.

El **atenolol** es un fármaco que pertenece al grupo de los β -bloqueantes, medicamentos usados para la corrección de trastornos del ritmo cardíaco, prevención de la angina de pecho y para la cardioprotección tras haber sufrido patologías cardíacas, como arritmia o infarto de miocardio [1]. Su función biológica consiste en el bloqueo del efecto de la adrenalina en los receptores β del organismo, retardando los impulsos nerviosos que llegan al corazón.

Se trata de una sustancia altamente hidrófila, absorbiéndose un 50% de la cantidad ingerida por vía oral. Prácticamente no se metaboliza, con lo que puede acumularse en pacientes con insuficiencia renal.

Estas sustancias no se eliminan adecuadamente en las plantas depuradoras convencionales, por lo que se encuentran con frecuencia en las aguas en concentraciones de ng.L^{-1} a pocos $\mu\text{g.L}^{-1}$. Así, han sido identificados compuestos β -bloqueantes en aguas de Europa y EE.UU [2-3].

En España se han analizado los residuos farmacológicos a lo largo de 18 puntos del río Ebro. En todos ellos se han encontrado residuos de medicamentos, dándose los mayores niveles en varios puntos de la provincia de Zaragoza y Navarra. Entre los fármacos que se encontraron en mayor concentración está el atenolol [4].

Sin embargo, se dispone de poca información acerca de su potencial de toxicidad. Se sabe que estas sustancias se bioacumulan en peces e invertebrados, con posibles efectos negativos sobre su supervivencia, crecimiento y reproducción.

De hecho, se han encontrado evidencias de que el atenolol afecta al metabolismo de la trucha arco iris, según un estudio realizado por Ings et al. Asimismo, se ha demostrado que muchos β -bloqueantes presentan una toxicidad específica sobre el alga *Desmodesmus subspicatus* [5-8].

En la Tabla 7.1 se muestran las propiedades físico-químicas que caracterizan al atenolol.

Tabla 7.1. Propiedades físico-químicas del atenolol.

Masa molar (g.mol^{-1})	Log Kow	pK _a	Solubilidad en agua (mg.L^{-1})	Dimensiones moleculares (nm)
266,3	0,16 (exp) -0,03 (calc) [9]	9,6 [9]	13300	0,97 x 5,58 x 0,56 [10]

Por tanto, es imprescindible evaluar alternativas de tratamiento que permitan reducir la concentración de este tipo de fármacos en las aguas superficiales. Entre éstas, se han propuesto en bibliografía algunas tecnologías innovadoras como la fotodegradación empleando catalizadores basados en TiO_2 o en nanotubos de carbono, reactores biológicos de membranas, biorreactor de membranas acoplado a sistema de ósmosis inversa, procesos UV intensificados, procesos de ozonización, oxidación electroquímica o adsorción, ya sea como proceso único o combinado con otros [11-18].

En esta memoria se ha seleccionado el atenolol como medicamento representativo del grupo de los β -bloqueantes, estudiando la adsorción del compuesto sobre diferentes materiales carbonosos comerciales.

2. Adsorción de atenolol.

2.1. Carbón activado granular F-400.

2.1.1. Equilibrio de adsorción.

Se ha estudiado la adsorción de atenolol sobre carbón activado granular F-400, determinando en primer término la cinética y la isoterma de adsorción.

Se ha trabajado con una disolución de atenolol de concentración $C_0 = 100,0 \text{ mg.L}^{-1}$, poniendo en contacto 0,25 L de la misma con diferentes masas de carbón, bajo agitación controlada. Se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo, desde el tiempo inicial hasta el tiempo de equilibrio.

En la Figura 7.1 a) se representa la cantidad adsorbida frente al tiempo utilizando una masa de adsorbente de 0,05 g para determinar el tiempo de equilibrio. Se aprecia que, en la etapa inicial, la capacidad de adsorción se incrementa conforme lo hace el tiempo de contacto, debido al rápido transporte del adsorbato por la estructura más accesible del carbón. El tiempo de equilibrio -considerado cuando la variación producida en los valores de capacidad de adsorción es inferior al 5%-, es de 45 horas, relativamente bajo si se tiene en cuenta que, en general, los procesos de adsorción de contaminantes orgánicos requieren tiempos de establecimiento del equilibrio que van de varios días a semanas.

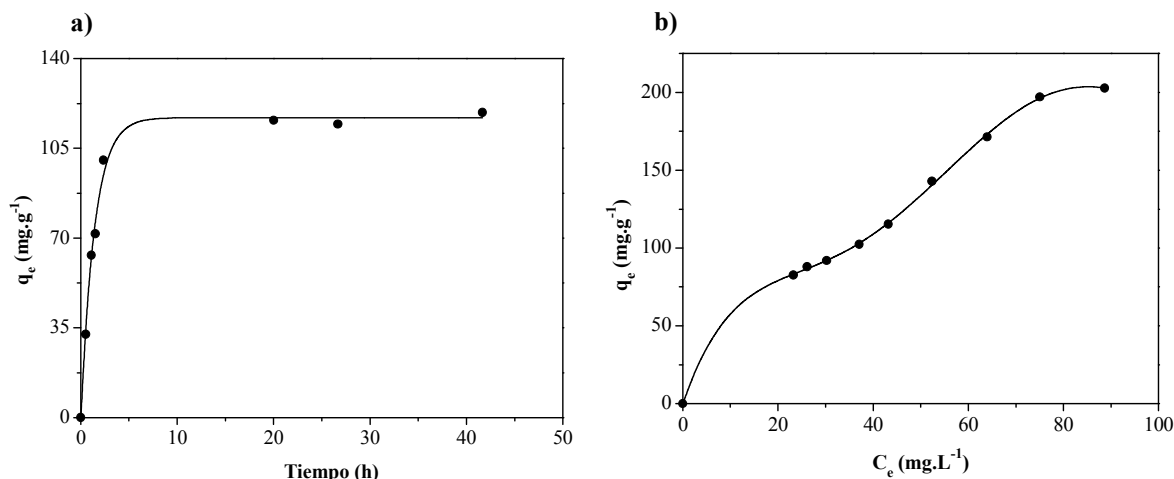


Fig. 7.1. (a) Determinación del tiempo de equilibrio, (b) Isotherma de adsorción de atenolol sobre carbón activado granular F-400 a 30°C.

En la Figura 7.1 b) se muestra la isoterma de adsorción del sistema atenolol-carbón activado F-400. La isoterma de equilibrio obtenida puede considerarse como tipo L, más específicamente como subtipo L-3 de acuerdo a la clasificación de Giles [19], indicando la presencia de adsorción en bicapa. Esta isoterma se encuentra habitualmente en muchos sistemas que tratan disoluciones diluidas.

La isoterma presenta forma sigmoidea con dos monocapas de saturación. La capacidad máxima de adsorción de atenolol fue de 202 mg.g⁻¹. Asimismo, se aprecia una moderada afinidad entre el adsorbato y la estructura carbonosa, indicada por la verticalidad de la pendiente de la isoterma de adsorción a bajas concentraciones.

Este comportamiento es representativo de una ocupación progresiva de los sitios de adsorción disponibles. La saturación mostrada en el “plateau” se interpreta como la formación de la monocapa, aunque no necesariamente implica un empaquetamiento cerrado de las capas de adsorbato sobre la superficie carbonosa. Esto puede explicarse a través de la forma lineal de la molécula, que le permite orientarse en forma vertical sobre la superficie del sólido [20].

Las monocapas pueden, asimismo, contener moléculas de agua y agregados moleculares de atenolol –adsorción cooperativa-, de manera que el llenado de los sitios de adsorción disponibles puede coexistir de algún modo con la formación de sucesivas multicapas o el llenado de los poros de mayor tamaño por condensación capilar. Además, se producen interacciones laterales entre la molécula de atenolol y los planos externos de la estructura carbonosa, debido a la presencia en la molécula de los grupos funcionales OH y NH, que condicionan el mecanismo de adsorción de atenolol sobre carbón activado. Por tanto, en general, se puede afirmar que la formación de una isoterma multicapa parece estar condicionada por la naturaleza química superficial del adsorbente, por las interacciones entre el adsorbato y disolvente y por las condiciones

del medio acuoso, como pH o temperatura, que pueden modificar las interacciones entre el adsorbato y la superficie carbonosa [20-21].

Tipos similares de isothermas se han encontrado en bibliografía, en el estudio de la adsorción de atenolol sobre materiales arcillosos [22].

El carácter hidrófilo y, por tanto, la alta solubilidad de la molécula de atenolol (Tabla 7.1) van a contribuir a la menor capacidad de adsorción sobre el carbón activado F-400, puesto que, en general, compuestos con mayor hidrofobicidad ofrecen mayores valores de retención, generándose interacciones de carácter hidrófobo entre el adsorbato y la superficie carbonosa. Esto es, la solubilidad del soluto tiene un efecto opuesto a la atracción hacia el carbón activado; todos los factores que favorecen la solubilidad de los compuestos orgánicos desfavorecen su adsorción [22-23].

Estableciendo una comparación con la adsorción de cafeína sobre carbón activado, y presentando valores similares de coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}), si nos preguntamos cuál puede ser el motivo por el que el sistema atenolol-carbón activado presenta menores capacidades de adsorción, podemos aducir a la forma lineal de la molécula, que va a presentar menor área de contacto con la superficie del adsorbente, fenómeno de gran importancia en el mecanismo de adsorción. Además, la molécula de cafeína presenta mayor contenido en átomos de nitrógeno, estando establecido en bibliografía que a mayor carácter de nitroaromaticidad, mayor afinidad se establece por la superficie carbonosa [21].

Para reproducir matemáticamente los datos experimentales del equilibrio de adsorción, se han empleado las ecuaciones de Sips, Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). Las constantes calculadas se muestran en la Tabla 7.2. El modelo de BET no es capaz de reproducir adecuadamente la tendencia bicapa exhibida por la isoterma experimental [20], aspecto que sí consiguen plasmar las ecuaciones de Sips y GAB, presentando valores bajos y, en este caso, muy similares entre sí del parámetro SE (método estándar de estimación del error). En la Figura 7.2 se muestran las correlaciones empíricas de la isoterma experimental obtenidas a través de los modelos de Sips y GAB.

En el modelo de GAB, el valor del parámetro K_1 es mayor que el de K_2 , indicando que la afinidad del adsorbato por la superficie carbonosa en la primera capa es superior a la que ocurre en la segunda [24].

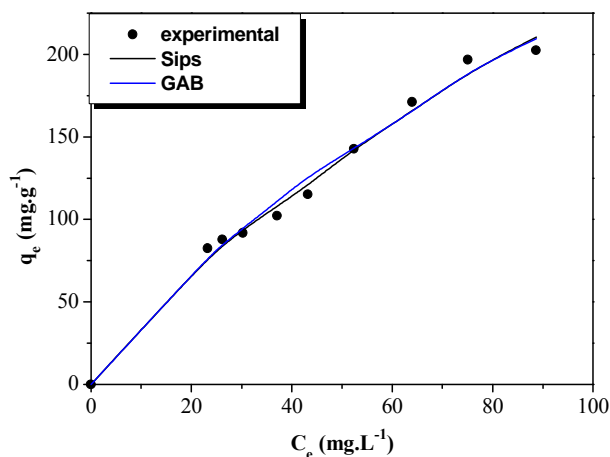


Fig. 7.2. Ajuste de los puntos experimentales de las isothermas de adsorción de atenolol sobre carbón activado a 30°C.

a. Efecto de la temperatura.

Se ha investigado el efecto de la temperatura sobre la adsorción de atenolol en carbón activado, operando en el intervalo de 30 a 65 °C. Las isothermas obtenidas se muestran en la Figura 7.3.

Se observa que la capacidad de adsorción se ve poco alterada con el aumento de temperatura. La concentración de atenolol a la que el “plateau” de la isoterma está totalmente desarrollado aumenta conforme se incrementa la temperatura, aunque en este último caso, la saturación de la monocapa es mucho menos evidente.

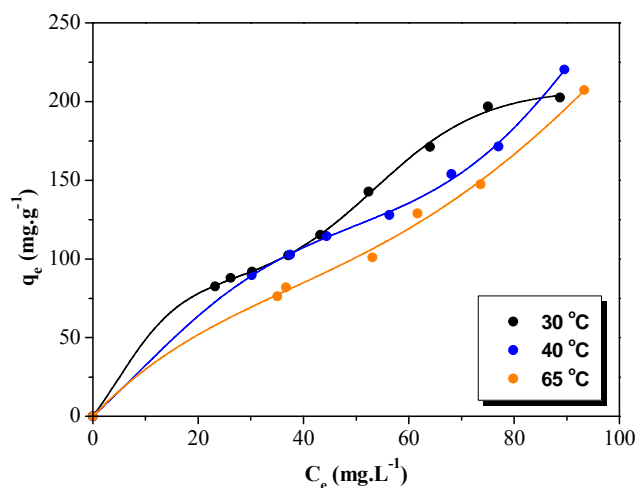


Fig. 7.3. Isothermas de adsorción de atenolol sobre carbón activado a diferentes temperaturas.

Asimismo, la forma de la isoterma se ve modificada con el aumento de la temperatura. Esta variación a altas temperaturas puede sugerir una mayor contribución a

la adsorción cooperativa, promovida por interacciones más fortalecidas entre soluto y adsorbato. [20].

Los parámetros de ajuste a los modelos teóricos de Sips, BET y GAB se recogen en la Tabla 7.3. De los valores de SE estimados, se puede deducir que el modelo de BET no reproduce satisfactoriamente los datos experimentales, mientras que las isotermas obtenidas a 40 y 65 °C se correlacionan mejor por el modelo de GAB (Figuras 7.4 a-b).

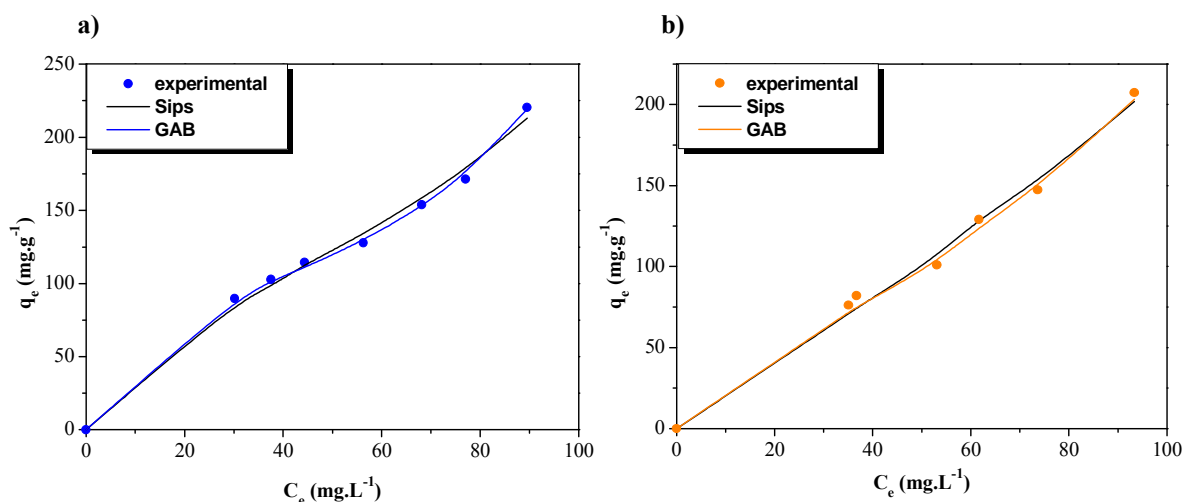


Fig. 7.4. Ajuste de los puntos experimentales de las isotermas de adsorción de atenolol sobre carbón activado a, (a) $T = 40$ °C, (b) $T = 65$ °C.

Tabla 7.2. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción.

<i>Sips</i>				<i>BET</i>			<i>GAB</i>			
q_{sat} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	n	SE	q_s (mg.g ⁻¹)	C_{BET} (L.mg ⁻¹)	SE	q_m (mg.g ⁻¹)	K_1 (L.mg ⁻¹)	K_2 (L.mg ⁻¹)	SE
1760,0	$9,8 \cdot 10^{-4}$	1,2	6,2	119,1	0,9	58,0	239,1	0,02	0,003	6,5

Tabla 7.3. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción a diferentes temperaturas.

	<i>Sips</i>				<i>BET</i>			<i>GAB</i>			
	q_{sat} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	n	SE	q_s (mg.g ⁻¹)	C_{BET} (L.mg ⁻¹)	SE	q_m (mg.g ⁻¹)	K_1 (L.mg ⁻¹)	K_2 (L.mg ⁻¹)	SE
30 °C	1760,0	$9,8 \cdot 10^{-4}$	1,2	6,2	119,1	0,9	58,0	239,1	0,02	$2,7 \cdot 10^{-3}$	6,5
40 °C	2963,9	$6,0 \cdot 10^{-4}$	1,1	8,8	122,3	0,9	60,5	82,1	0,2	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,2
65 °C	2312,8	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,9	6,7	105,8	0,5	59,8	215,4	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	5,3

b. *Efecto del pH.*

El pH de la disolución determina tanto las especies predominantes en disolución como la carga neta superficial del material carbonoso [25].

En este caso, se ha estudiado la adsorción de atenolol sobre carbón activado variando el valor del pH de la disolución de 3 a 9. Según se muestra en el diagrama de especiación del atenolol (Figura 7.5), su punto de disociación se alcanza a un valor de pH de 9,6; a valores de pH inferiores, la molécula se encuentra en forma neutra, lo que significa que las interacciones electrostáticas, en este caso, no van a jugar un papel predominante en el proceso de adsorción.

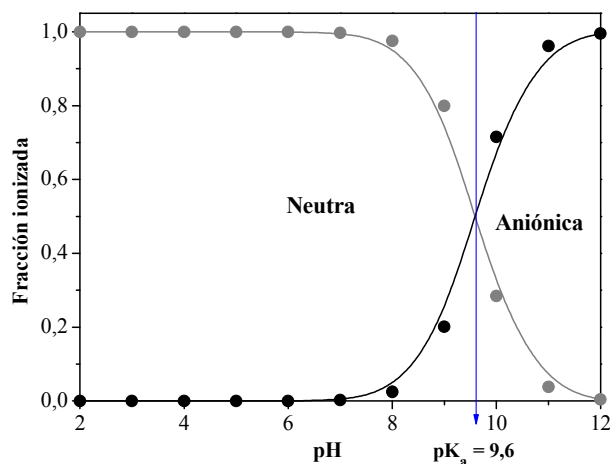


Fig. 7.5. Diagrama de especiación del atenolol.

En todo el intervalo de pH ensayado, van a tener lugar fuerzas dispersivas entre los electrones π del anillo bencénico del atenolol y los electrones π de la superficie carbonosa, fundamentalmente de carácter no electrostático, como puentes de hidrógeno. Asimismo, la carga superficial del carbón va a estar marcada por el valor del punto isoeléctrico (P.I.E. = 5,0); superficie cargada positivamente para pH inferior al P.I.E. y cargada negativamente para pH superior al mismo. Por tanto, es de esperar que tenga lugar algún tipo de fuerzas electrostáticas entre la superficie carbonosa y los electrones π del adsorbato [25].

En la Figura 7.6 se representa la capacidad de adsorción de atenolol en función del pH. Se observa un descenso de la retención del contaminante conforme disminuye el pH de la disolución.

La disminución observada desde pH 5 a 3 puede atribuirse al incremento en la adsorción de protones sobre los grupos oxigenados de tipo carbonilo presentes en la superficie, lo que reduce la adsorción de atenolol en dichos centros activos -fenómeno de adsorción competitiva- [26].

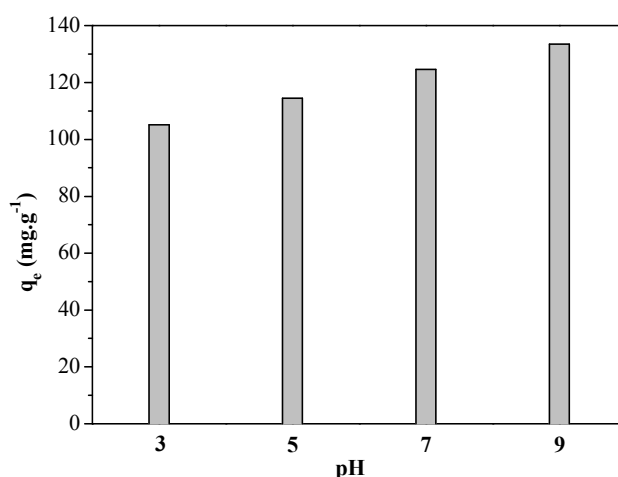


Fig. 7.6. Capacidad de adsorción de atenolol sobre carbón activado a diferentes valores de pH.

Asimismo, el incremento en la capacidad de retención a mayores valores de pH se puede explicar teniendo en cuenta las interacciones de carácter hidrófobo; encontrándose en bibliografía que, para compuestos de carácter catiónico, como el atenolol, el valor del coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) aumenta conforme lo hace el valor de pH, incrementándose, por tanto, el porcentaje de atenolol eliminado [27].

2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo.

Se ha investigado la adsorción de atenolol en columnas de lecho fijo de carbón activado granular F-400, obteniendo sus curvas de rotura características a diferentes condiciones de operación.

En este apartado, se ha trabajado bajo dos escenarios: a) empleando concentraciones de atenolol del orden de mg.L^{-1} , con su subsecuente estimación de parámetros de adsorción y modelado de datos experimentales; b) utilizando concentraciones de adsorbato del orden de $\mu\text{g.L}^{-1}$, realizando el posterior tratamiento de los resultados experimentales obtenidos.

a. Estudios de adsorción de atenolol en dinámico a concentraciones de mg.L^{-1} .

En este caso, se ha trabajado en las condiciones de operación que se detallan en la Tabla 7.4, variando únicamente la masa de adsorbente y manteniendo constante tanto la concentración inicial de adsorbato como el caudal volumétrico.

Tabla 7.4. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción de atenolol en lecho fijo.

	Masa adsorbente (g)	Concentración inicial (mg L ⁻¹)	Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)
<i>Variación masa de adsorbente</i>	0,8	10,0	2,0
	1,0	10,0	2,0
	1,2	10,0	2,0

(*) Las masas de adsorbente referidas, 0,8, 1,0 y 1,2 g, corresponden a longitudes de lecho de 8,0, 10,0 y 12,0 cm, respectivamente.

En la Figura 7.5 se muestran las curvas de rotura obtenidas, que presentan un perfil bicapa, que recuerda a la forma de la isoterma de adsorción encontrada en los ensayos de equilibrio. Se corrobora que el tiempo de rotura se incrementa con el aumento de la longitud de lecho, equivalente a la masa de adsorbente.

Los tiempos de rotura, correspondientes a $C/C_0 = 0,02$, se estimaron en 23,8, 78,5 y 82,8 horas, para los lechos de 8,0, 10,0 y 12,0 cm, respectivamente. Del mismo modo, los tiempos de saturación correspondientes a $C/C_0 = 0,95$ son de 146, 243 y 284 horas. Se aprecia que la pendiente de las curvas de rotura disminuye con el aumento de la longitud de lecho: 0,012, 0,008 y 0,007 h⁻¹, para las longitudes de 8,0, 10,0 y 12,0 cm, respectivamente. Este hecho es indicativo de que el perfil de concentración no está totalmente desarrollado, escenario en el que las curvas de rotura presentan un perfil paralelo, manteniendo valores constantes de la longitud de la zona de transferencia de materia (Tabla 7.5) [28].

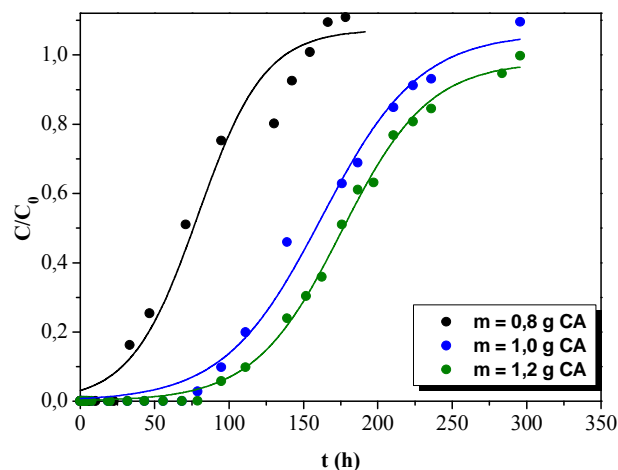


Fig. 7.7. Curvas de rotura de la adsorción de atenolol sobre carbón activado a diferentes masas de adsorbente.

A partir de las curvas de rotura se han calculado los parámetros de adsorción: capacidades de adsorción a tiempo de rotura, (q_r , mg.g⁻¹), a tiempo de saturación, (q_s , mg.g⁻¹), longitud de la zona de transferencia de materia (ZTM, cm), fracción de lecho

útil (FLU) y porcentaje de atenolol eliminado en el lecho (%), cuyos valores se muestran en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Parámetros de adsorción de atenolol en lecho fijo sobre carbón activado.

<i>Parámetro</i>	Masa de adsorbente (g)		
	0,8	1,0	1,2
<i>q_r (mg.g⁻¹)</i>	35,6	94,4	83,9
<i>q_s (mg.g⁻¹)</i>	112,4	184,8	178,8
<i>ZTM (cm)</i>	5,47	4,89	6,37
<i>FLU (adim.)</i>	0,32	0,51	0,47
<i>Y (%)</i>	42,00	52,09	60,49

En los casos de masa de adsorbente 1,0 y 1,2 g, la capacidad de saturación es algo inferior a la alcanzada en los experimentos en discontinuo, evidenciándose que no se ha alcanzado totalmente el equilibrio en el lecho [29].

El valor de la longitud de la zona de transferencia de materia ocupa un porcentaje medio cifrado en el 50% de la longitud del lecho. Asimismo, de la Tabla 7.5 se puede inferir que los porcentajes de eliminación de atenolol presentan una tendencia ascendente con el aumento de la longitud de lecho, debido al mejor aprovechamiento del lecho en estas condiciones.

En la reproducción teórica de las curvas de rotura se han aplicado los modelos de Thomas y Yoon-Nelson, cuyos resultados se detallan a continuación. El modelo de Thomas [30], es uno de los modelos más generales y se utiliza frecuentemente para describir el comportamiento del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo, debido a que puede ser representado en una forma sencilla. Este modelo asume como base teórica que en el proceso de adsorción predomina la resistencia a la difusión en la película, despreciándose la dispersión axial.

Su principal limitación es que su derivación se basa en una cinética de reacción reversible de segundo orden, considerando que la adsorción está únicamente controlada por la transferencia de materia en la interfase sólido-líquido-. Esta discrepancia puede conducir a errores cuando este método se utiliza para modelar algunos procesos de adsorción en determinadas condiciones [31].

La forma linealizada de la ecuación de Thomas se puede expresar a través de la Ecuación 7.1:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)=\frac{K_T \cdot q_0 \cdot m}{Q}-K_T \cdot C_0 \cdot t \quad (7.1)$$

donde, C_0 y C_t (mg.L^{-1}) son las concentraciones de atenolol a la entrada y salida del lecho, respectivamente; q_0 (mg.g^{-1}), la capacidad de adsorción; K_T ($\text{L.h}^{-1}.\text{mg}^{-1}$), la constante cinética del modelo de Thomas; m (g), la masa de adsorbente en el lecho y Q (L.h^{-1}), el caudal volumétrico.

El modelo de Thomas se ha aplicado en un intervalo de valores de C/C_0 de 0,08 a 0,95, como habitualmente se encuentra en bibliografía [32]. La representación lineal de $\ln[(C_0/C)-1]$ frente al tiempo conduce a la determinación de los parámetros característicos del modelo, K_T y q_0 , que se muestran en la Tabla 7.6. Se obtuvieron valores del coeficiente de regresión, R^2 , superiores a 0,9458. Se ha omitido la representación gráfica de las curvas de rotura experimentales junto a las curvas teóricas con objeto de hacer más breve la discusión de los resultados.

Se aprecia que el modelo de Thomas predice valores de la capacidad de adsorción q_0 con gran exactitud (valores bajos del parámetro SE). La constante cinética del modelo de Thomas disminuye con el incremento de longitud de lecho; este comportamiento ya se evidenciaba en las curvas de rotura experimentales, puesto que las correspondientes a mayor longitud de columna presentan perfiles más tendidos, característicos de cinéticas más lentas.

Tabla 7.6. Parámetros del modelo de Thomas para la adsorción de atenolol sobre carbón activado.

Masa de adsorbente (g)	$K_T (\times 10^{-3})$ ($\text{L.h}^{-1}.\text{mg}^{-1}$)	q_{exp} (mg.g^{-1})	$q_{0 \text{ cal}}$ (mg.g^{-1})	SE
0,8	5,21	112,4	108,9	0,76
1,0	3,34	184,8	187,3	0,47
1,2	3,31	178,8	177,1	0,30

El modelo empírico de Yoon-Nelson [33], se basó inicialmente en estudios de la adsorción y la descripción de las curvas de rotura para la eliminación de gases y vapores sobre carbón activado, aunque se ha aplicado posteriormente a sistemas líquidos. Este modelo asume que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de que una molécula de soluto sea adsorbida es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que éste no se adsorba sobre el adsorbente. El modelo de Yoon-Nelson, además de ser muy sencillo, no requiere datos relativos a las características físico-químicas del adsorbato, tipo de adsorbente o propiedades físicas del lecho de adsorción. Se expresa a través de la Ecuación 7.2:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_{YN} \cdot t - \tau \cdot K_{YN} \quad (7.2)$$

donde, K_{YN} (h^{-1}), es la constante cinética de Yoon-Nelson y τ (h) es el tiempo de operación en el que la saturación alcanzada en el lecho es de $C/C_0 = 0,50$. Una representación gráfica de $\ln [C/(C_0 - C)]$ frente al tiempo de operación permite estimar los parámetros característicos, K_{YN} y τ . Dichas constantes se recogen en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7. Parámetros del modelo de Yoon-Nelson para la adsorción de atenolol sobre carbón activado.

Masa de adsorbente (g)	$K_{YN} (\times 10^{-2})$ (h^{-1})	τ_{exp} (h)	τ_{cal} (h)	SE
0,8	5,21	70,0	72,6	0,54
1,0	3,34	147,7	156,0	1,60
1,2	3,31	175,7	177,1	0,25

En este caso, la estimación del error por el método estándar (SE) hace referencia al parámetro τ :

$$SE = \sqrt{\sum \frac{(\tau_{\text{exp}} - \tau_{\text{cal}})^2}{N}} \quad (7.3)$$

donde, τ_{exp} y τ_{cal} (h) son los valores de tiempo de operación para $C/C_0 = 0,50$ experimental y calculado por el modelo teórico, respectivamente, y N es el número de puntos experimentales.

La representación gráfica de los puntos experimentales y teóricos no se ha incluido en la memoria. Al igual que en el caso del modelo de Thomas, se puede concluir que el modelo de Yoon-Nelson reproduce adecuadamente los datos experimentales.

Se observa que el modelo de Yoon-Nelson sobreestima en todos los casos, el valor de τ . Asimismo, la constante cinética, K_{YN} , también presenta la misma tendencia ya comentada; disminuye con el aumento de la longitud de lecho, lo que permite afirmar que las curvas de pendiente menos pronunciada, efectivamente, van asociadas a procesos más lentos.

b. Estudios de adsorción de atenolol en dinámico a concentraciones de $\mu\text{g.L}^{-1}$.

En este caso, se ha empleado la misma metodología de trabajo que en el apartado anterior, variándose el intervalo de concentraciones empleado, para alcanzar unas condiciones más realistas.

Se ha estudiado la influencia de las condiciones de operación: concentración inicial de atenolol, caudal volumétrico y masa de adsorbente, sobre el tiempo de rotura y la forma de las curvas de rotura. Las condiciones de trabajo empleadas se recogen en la Tabla 7.8.

Tabla 7.8. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción de atenolol en lecho fijo.

	Masa adsorbente (g)	Concentración inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Caudal volumétrico (mL min^{-1})
<i>Variación</i>	0,2	300,0	1,5
<i>concentración inicial</i>	0,2	500,0	1,5
<i>Variación caudal</i>	0,2	100,0	2,0
<i>volumétrico</i>	0,2	100,0	3,0
<i>Variación masa de</i>	0,1	100,0	1,5
<i>adsorbente (*)</i>	0,2	100,0	1,5
	0,3	100,0	1,5

(*) Las masas de adsorbente referidas, 0,1, 0,2 y 0,3 g, corresponden a longitudes de lecho de 1,0, 2,0 y 3,0 cm, respectivamente.

Las curvas de rotura obtenidas para cada una de las variables ensayadas se muestran en la Figura 7.9.

En todos los casos, se observan unos perfiles mucho más tendidos, alejados del perfil en forma de S, debido al menor gradiente de concentración establecido en el lecho, estando la difusión en los poros más internos muy desfavorecida. Se obtiene, además, el mismo perfil bicapa obtenido tanto en la isoterma de adsorción como en las curvas de rotura obtenidas a concentraciones del orden de mg.L^{-1} .

En la Figura 7.9 a), se ha estudiado la influencia de la variación de la concentración inicial de atenolol sobre el proceso de adsorción. Como ya se sabe, un descenso en dicho valor de concentración conduce a un incremento en el tiempo de rotura del lecho, debido a que entra menor cantidad de adsorbible por unidad de tiempo. Asimismo, dado que se ha establecido un menor gradiente de concentración entre el soluto y el adsorbato la pendiente de la curva de rotura es significativamente menos pronunciada para menores concentraciones de atenolol, señalando un proceso de transferencia de materia más lento.

La influencia de la variación del caudal volumétrico sobre las curvas de rotura se muestra en la Figura 7.9 b). Se observa, de nuevo, un descenso en el tiempo de rotura cuando se trabaja con el mayor de los caudales empleados, $3,0 \text{ mL.min}^{-1}$. Asimismo, en estas condiciones, se obtiene una curva de rotura de mayor pendiente, lo que indica una influencia significativa de la transferencia de materia externa.

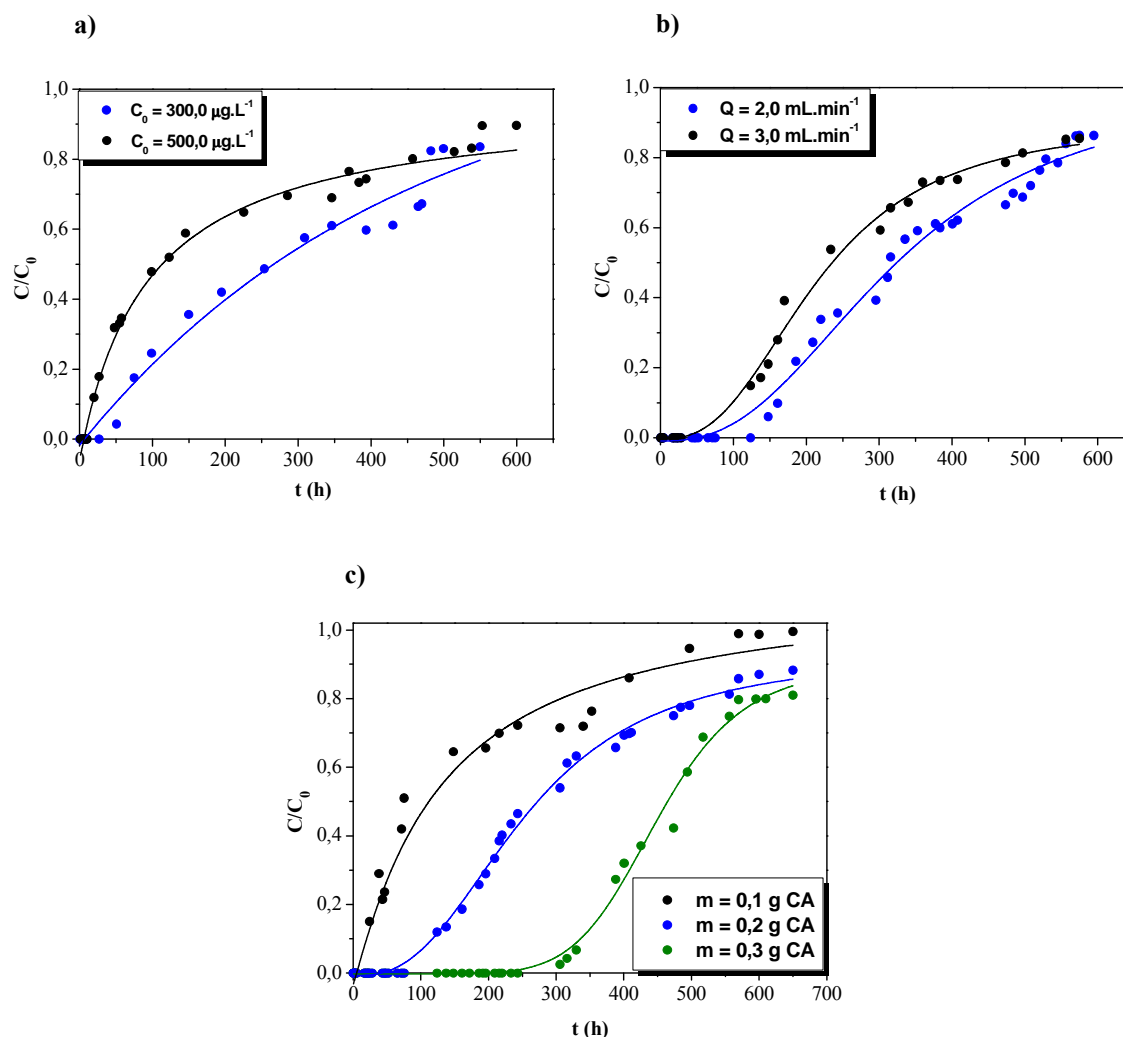


Fig. 7.9. Curvas de rotura de la adsorción de atenolol sobre carbón activado granular F-400 a (a) diferentes concentraciones iniciales de atenolol ($m = 0,2 \text{ g}$, $Q = 1,5 \text{ mL.min}^{-1}$), (b) diferentes caudales volumétricos ($m = 0,2 \text{ g}$, $C_0 = 100,0 \mu\text{g.L}^{-1}$), (c) diferentes masas de adsorbente ($C_0 = 100 \mu\text{g.L}^{-1}$, $Q = 1,5 \text{ mL.min}^{-1}$).

En cuanto al tiempo de rotura en el lecho, la variación de la masa de adsorbente (Fig. 7.9 c) produce el efecto opuesto a las dos variables ya descritas; esto es, un incremento en la longitud de la columna conduce al aumento en los tiempos de rotura. En estas condiciones, las curvas de rotura generadas no presentan perfiles paralelos –de similar pendiente–; estas variaciones se deben a que las longitudes de lecho empleadas no son lo suficientemente elevadas como para que se adquiriera un perfil de concentración plenamente desarrollado [34].

En la Tabla 7.9 se reseñan los parámetros de adsorción estimados para las condiciones experimentales ensayadas: capacidades de adsorción a tiempos de rotura y saturación, zona de transferencia de materia y fracción de lecho utilizado.

Tabla 7.9. Parámetros de adsorción de atenolol en lecho fijo sobre carbón activado.

<i>Parámetro</i>	Masa de adsorbente (g)			Concentración inicial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		Caudal volumétrico ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	
	0,1	0,2	0,3	300,0	500,0	2,0	3,0
q_r ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	1,9	5,3	7,6	4,3	1,4	8,6	8,9
q_s ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	7,0	9,4	10,6	24,8	25,0	16,3	17,9
<i>ZTM</i> (cm)	0,75	0,87	0,85	1,65	1,89	0,94	1,00
<i>FLU</i> (adim.)	0,25	0,57	0,72	0,17	0,06	0,53	0,50

En el experimento realizado a concentración inicial de $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ se obtiene una capacidad de adsorción a saturación de $25,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, valor muy próximo al que se puede deducir de la isoterma de adsorción para esta concentración (Fig. 7.1 b). Esta concordancia, que no se da en el caso de otros adsorbatos como el diclofenaco, puede explicarse considerando la estructura lineal del atenolol, lo que evita los efectos de exclusión molecular que reducen las capacidades de adsorción en el lecho.

A partir de la Tabla 7.9 se puede inferir, tal y como ocurría en el caso de la adsorción de otros adsorbatos sobre carbón activado, que el incremento en la concentración de entrada al lecho -y, por tanto, del gradiente de concentración generado- y del caudal volumétrico afecta positivamente el proceso de transferencia de materia, obteniéndose curvas de rotura más esbeltas, y menores valores de longitud de la zona de transferencia de materia [31].

Asimismo, en este caso se han aplicado a las curvas de rotura experimentales los modelos de Thomas y Yoon-Nelson.

En la Tabla 7.10 se muestran los valores de los parámetros del modelo de Thomas calculados, y su comparación con la capacidad de adsorción determinada experimentalmente. En los cálculos realizados con este se ha incluido también el parámetro MPSD, conocido como desviación estándar porcentual de Marquardt que tiene por expresión:

$$MPSD = 100 \cdot \sqrt{\frac{1}{N-P} \sum_{i=1}^n \left(\frac{(C/C_0)_{\text{exp}} - (C/C_0)_{\text{cal}}}{(C/C_0)_{\text{exp}}} \right)^2} \quad (7.4)$$

donde, $(C/C_0)_{\text{exp}}$ y $(C/C_0)_{\text{cal}}$ son los valores de saturación del lecho experimental y calculado, respectivamente, N es el número de puntos experimentales y P el número de parámetros del modelo.

Los valores teóricos de capacidad siguen la misma tendencia que los experimentales; esto es, aumentan conforme se incrementan las variables de operación, masa de adsorbente, caudal volumétrico y concentración de atenolol.

Por su parte, los parámetros característicos del modelo de Yoon-Nelson, K_{YN} y τ , se recogen en la Tabla 7.11.

Se puede concluir que los valores experimentales de τ han sido, en la mayoría de los casos, adecuadamente reproducidos por el modelo de Yoon-Nelson. Asimismo, las constantes cinéticas calculadas, apenas presentan variación en sus valores, puesto que las condiciones ensayadas no son tan diferentes entre sí como para permitir apreciar un cambio significativo en la magnitud de este parámetro.

Parece que, en general, los valores experimentales se reproducen de forma más adecuada empleando el modelo de Thomas, puesto que presenta menores valores del parámetro SE.

En la Figura 7.10 se representan las curvas de rotura obtenidas con masas de adsorbente de 0,8 y 0,2 g e igual caudal de alimentación, con concentraciones iniciales de 10 mg.L^{-1} y $500 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Se aprecia la importancia que el gradiente de concentración ejerce sobre el proceso de adsorción; esto es, sobre el incremento en los tiempos de operación y sobre la pendiente de la curva, que muestra una mayor resistencia al transporte de materia en el caso de menor concentración. Esto se traduce en longitudes de la zona de transferencia de materia mucho mayores, que pueden llegar a ocupar prácticamente la totalidad de la columna, y, por tanto, en peores valores de utilización del lecho, como se observa en la Tabla 7.12, que recoge los valores de los parámetros de adsorción.

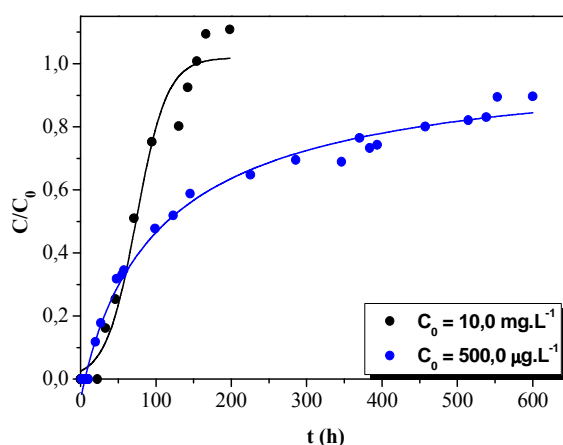


Fig. 7.10. Curvas de rotura de la adsorción de atenolol sobre carbón activado a diferentes concentraciones de entrada al lecho.

Tabla 7.10. Parámetros del modelo de Thomas para la adsorción de atenolol sobre carbón activado.

m (g)	C ₀ (μg.L ⁻¹)	Q (mL.min ⁻¹)	K _T (L.h ⁻¹ .mg ⁻¹)	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	q _{0 cal} (mg.g ⁻¹)	SE	MPSD
0,1	100,0	1,5	0,128	7,0	13,9	1,3	38,5
0,2	100,0	1,5	0,098	9,4	13,8	0,7	46,2
0,3	100,0	1,5	0,137	10,6	14,4	0,6	61,1
0,2	100,0	2,0	0,089	16,3	20,4	0,6	61,7
0,2	100,0	3,0	0,085	17,9	28,2	2,1	46,5
0,2	300,0	1,5	0,027	24,8	44,4	3,8	49,7
0,2	500,0	1,5	0,015	25,0	51,1	4,8	36,4

Tabla 7.11. Parámetros del modelo de Yoon-Nelson para la adsorción de atenolol sobre carbón activado.

m (g)	C ₀ (μg.L ⁻¹)	Q (mL.min ⁻¹)	K _{YN} (h ⁻¹)	τ _{exp} (h)	τ _{cal} (h)	SE	MPSD
0,1	100,0	1,5	0,014	74,6	137,7	11,9	37,9
0,2	100,0	1,5	0,010	272,8	307,3	5,2	46,2
0,3	100,0	1,5	0,013	483,2	479,1	0,6	66,8
0,2	100,0	2,0	0,009	314,8	347,8	4,6	56,8
0,2	100,0	3,0	0,010	217,2	276,3	11,8	45,2
0,2	300,0	1,5	0,008	262,7	316,9	10,6	57,4
0,2	500,0	1,5	0,0077	111,9	227,1	21,0	36,4

Tabla 7.12. Parámetros de adsorción de atenolol sobre carbón activado a diferentes concentraciones de entrada al lecho.

<i>Parámetro</i>	Concentración inicial (mg.L⁻¹)	
	10,0	0,5
<i>q_r</i> (mg.g ⁻¹)	35,6	1,4
<i>q_s</i> (mg.g ⁻¹)	112,4	25,0
<i>ZTM</i> (cm)	5,47	1,89
<i>FLU</i> (adim.)	0,32	0,06

2.2. Nanofibras y nanotubos de carbono.

En este apartado se ha estudiado la adsorción en discontinuo de atenolol sobre nanofibras y nanotubos de carbono, mediante la determinación del tiempo de equilibrio y la isoterma de adsorción para cada uno de los materiales.

En la Figura 7.11 a) se representa la variación de la cantidad adsorbida con el tiempo en ensayos realizados con una disolución de atenolol de $C_0 = 100,0 \text{ mg.L}^{-1}$, poniendo en contacto 0,25 L de la misma con 0,05 g de adsorbente.

En ambos adsorbentes, el tiempo de equilibrio se alcanza de forma muy rápida, aproximadamente en las primeras 2 horas de operación, debido a la naturaleza mesoporosa de estos materiales.

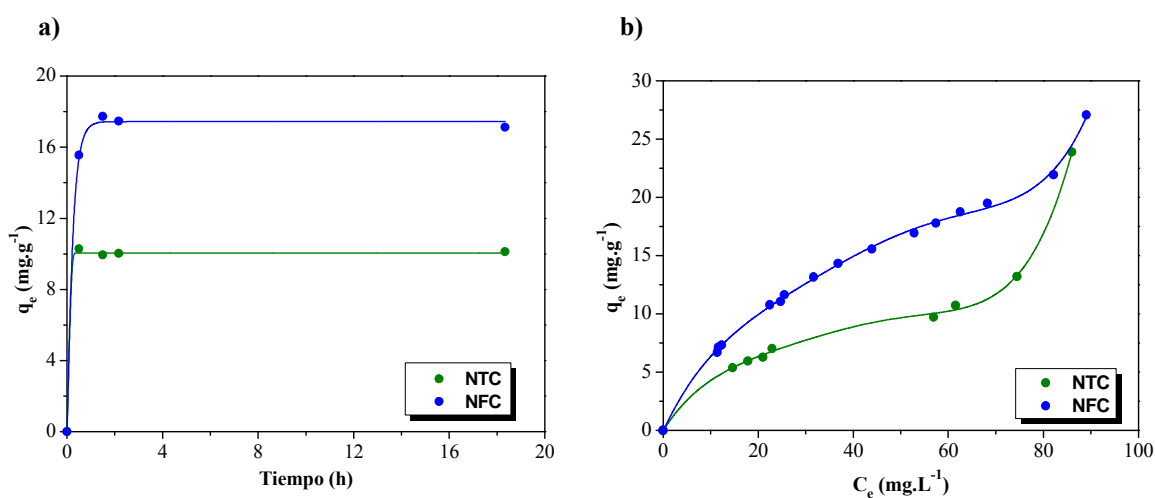


Fig. 7.11. (a) Determinación del tiempo de equilibrio, (b) Isoterma de adsorción de atenolol sobre nanofibras y nanotubos de carbono a 30°C.

En la Figura 7.11 b) se muestran las isothermas de adsorción obtenidas para ambos materiales. En ambos casos, las isothermas presentan un perfil bicapa, con una segunda monocapa de saturación que no se llega a completar a las concentraciones ensayadas. Asimismo, la afinidad entre el adsorbato y la estructura carbonosa es baja, -si se compara con la presentada por el carbón activado-, puesto que la pendiente inicial de la isoterma a bajas concentraciones es menor. Las isothermas de equilibrio pueden clasificarse como subtipo S-3, de acuerdo a la clasificación de Giles [19], indicando la presencia de adsorción en multicapa. Por tanto, de nuevo aquí, se produce una competencia entre el soluto y las moléculas de agua por los sitios de adsorción disponibles, lo que implica una disminución en la capacidad de retención del atenolol. Este hecho es más evidente en el caso de la adsorción de atenolol sobre nanotubos de carbono.

Este descenso en la capacidad de adsorción de atenolol sobre nanotubos de carbono puede explicarse teniendo en cuenta que los nanotubos pueden agregarse fácilmente en fase acuosa, formando estructuras de haz, debido a que se caracterizan por tener una superficie extremadamente hidrófoba, formándose fuertes interacciones de Van der Waals entre los haces. Así, se crean sitios de adsorción de carácter heterogéneo tanto en los nanotubos individuales como en los haces “entrelazados” de manera desordenada [36].

Diversos autores han sugerido la importancia de las interacciones hidrófobas en la adsorción de compuestos orgánicos sobre nanotubos y nanofibras de carbono. Así, la correlación positiva entre la hidrofobicidad molecular y la afinidad en la adsorción indica que las interacciones hidrófobas controlan el proceso de adsorción de muchos compuestos alifáticos no polares, mono-aromáticos y aromáticos policíclicos [20, 37].

Para la reproducción teórica de los datos experimentales se han empleado los modelos de Sips y doble de Langmuir, cuyos resultados se muestran en las Tablas 7.13 y 7.14, respectivamente.

Tabla 7.13. Parámetros del modelo de Sips para la adsorción de atenolol sobre nanofibras y nanotubos de carbono.

	q_{sat} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	n	SE
NFC	129,9	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,4	0,9
NTC	719,2	$1,8 \cdot 10^{-4}$	1,1	2,7

Tabla 7.14. Parámetros del modelo doble de Langmuir para la adsorción de atenolol sobre nanofibras y nanotubos de carbono.

	q_{sat1} (mg.g ⁻¹)	K_1 (L.mg ⁻¹)	q_{sat2} (mg.g ⁻¹)	α	β	R^2
NFC	13,8	0,04	971,0	$5,2 \cdot 10^{23}$	9,6	0,9992
NTC	29,4	0,03	384,0	$7,0 \cdot 10^{23}$	9,4	0,9980

Ambos modelos reproducen adecuadamente los datos experimentales, como se puede comprobar en la Figura 7.12, aunque lo hace de forma más rigurosa el modelo doble de Langmuir, sobre todo en el caso de la adsorción de atenolol sobre nanofibras de carbono.

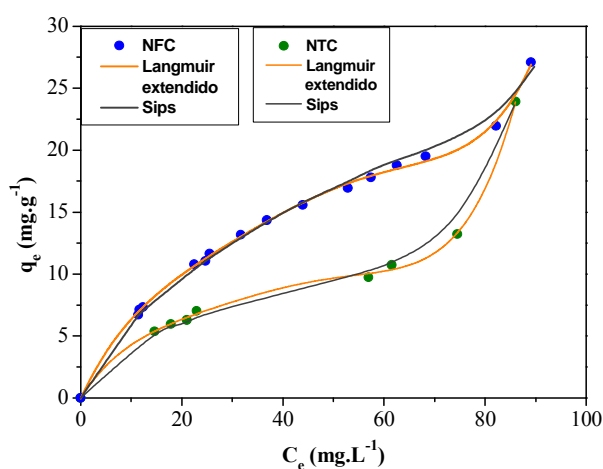


Fig. 7.12. Ajuste de los puntos experimentales de las isotermas de adsorción de atenolol sobre nanofibras y nanotubos de carbono a 30 °C de temperatura.

a. Efecto de la temperatura.

Se han realizado ensayos de adsorción de atenolol sobre nanotubos y nanofibras de carbono a temperaturas comprendidas entre 30 y 65 °C. Los resultados se muestran en la Figura 7.13. En ambos casos, la capacidad de adsorción disminuye al aumentar la temperatura, siendo este efecto más acusado en el caso de las nanofibras, lo que es indicativo de un proceso de carácter exotérmico.

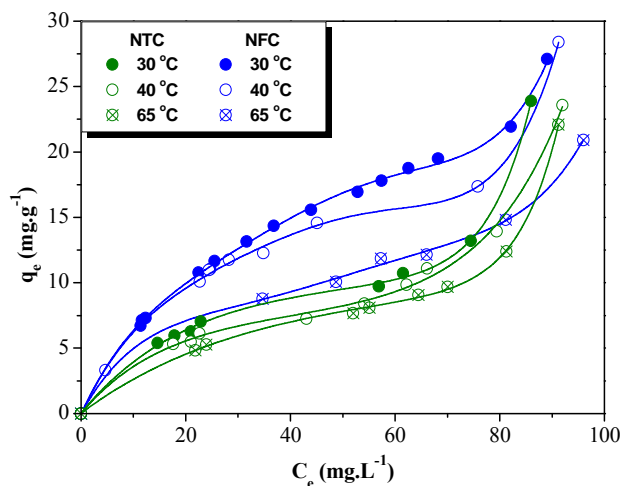


Fig. 7.13. Isothermas de adsorción de atenolol sobre nanofibras y nanotubos de carbono a diferentes temperaturas.

b. Efecto del pH.

La influencia del pH sobre la adsorción de atenolol en nanofibras y nanotubos de carbono se ha estudiado en un intervalo de valores de pH 3 a 9 (Figura 7.14). Se observa una tendencia creciente en el valor de la capacidad de adsorción conforme aumenta el pH del medio, atribuyéndose a las interacciones de carácter hidrófobo que se establecen a altos valores de pH, similares a las indicadas en el estudio de la adsorción de atenolol sobre carbón activado.

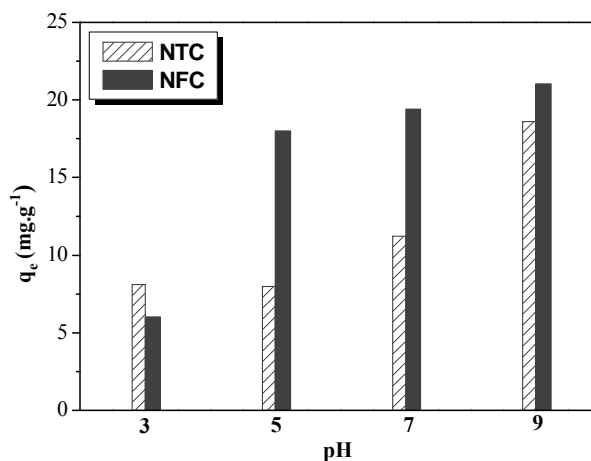


Fig. 7.14. Capacidad de adsorción de atenolol sobre nanofibras y nanotubos de carbono a diferentes valores de pH.

3. Conclusiones.

Las conclusiones más importantes que se pueden extraer de este Capítulo son las siguientes:

- La isoterma de adsorción de atenolol sobre **carbón activado granular F-400** presenta una forma sigmoidea, con perfil bi-capa y dos monocapas de saturación, que puede clasificarse como subtipo L-3. Existe moderada afinidad entre adsorbato y adsorbente, debido al carácter mayoritariamente hidrófilo de la molécula de atenolol, y competencia por los sitios de adsorción entre el adsorbato y la fase acuosa. Parece que el mecanismo de adsorción predominante son las interacciones dispersivas entre los grupos oxigenados y nitrogenados del adsorbato y los planos basales de la estructura carbonosa.
- Los datos de equilibrio de adsorción fueron adecuadamente reproducidos por el modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), sobre todo, los experimentos realizados a temperaturas superiores a 30 °C.
- La forma de la isoterma se ve modificada con el incremento de la temperatura, clasificándose en estos casos como tipo S-3, y sugiriendo una mayor contribución a la adsorción cooperativa. La capacidad de adsorción de atenolol se incrementa conforme lo hace el pH del medio, debido a la mayor hidrofobicidad que presenta la molécula en estas condiciones.
- Los datos experimentales de las curvas de rotura de la adsorción de atenolol sobre carbón activado granular F-400, a altas y bajas concentraciones de soluto, fueron predichos de forma rigurosa por los modelos de Thomas y Yoon-Nelson, estimando valores de constantes cinéticas, capacidad de adsorción y tiempos de operación para 50% de saturación del lecho.
- Se pone de manifiesto la importancia que tiene el gradiente de concentración sobre la forma y pendiente de la curva de rotura, así como sobre la longitud de la zona de transferencia de materia y las utilizaciones del lecho.
- Las isotermas de adsorción de atenolol sobre **nanofibras y nanotubos de carbono** presentan un perfil bi-capa, con una segunda monocapa de saturación que no se llega a completar. Se clasifican como tipo S-3, indicando adsorción competitiva. Los nanotubos de carbono se agregan formando haces de carácter altamente hidrófobo, lo que explica la menor capacidad de adsorción de atenolol sobre este material.

- El modelo doble de Langmuir predice de forma muy adecuada los datos experimentales de las isothermas de adsorción de atenolol sobre nanofibras y nanotubos de carbono.
- El aumento de temperatura a 65 °C conduce a un descenso en la capacidad de adsorción de atenolol sobre las nanofibras de carbono, no viéndose alterados los valores de retención en los nanotubos. El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción presenta la misma tendencia que se encontraba en el carbón activado F-400.

4. Bibliografía.

- [1] Q.-T. Liu, H.E. Williams, "Kinetics and degradation products for direct photolysis of β -blockers in water", *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 803-810.
- [2] D.B. Hugger, I.A. Khan, C.M. Foran, D. Schlenk, "Determination of beta-adrenergic receptor blocking pharmaceuticals in United States wastewater effluent", *Environ. Pollut.* 121 (2003) 199-205.
- [3] D. Ashton, M. Hilton, K.V. Thomas, "Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom", *Sci. Total Environ.* 333 (2004) 167-184.
- [4] <http://www.agroterra.com/blog/actualidad/el-csic-vigilara-la-calidad-de-las-aguas-del-ebro-durante-los-proximos-cinco-anos/9778/> [acceso 11-2013].
- [5] A. Gramprel, M. Wilkinson, R. Boutilier, " β -adrenreceptor in the trout heart: characterization, quantification and effects of repeated catecholamines exposure", *Gen. Comp. Endo.* 95 (1994) 259-272.
- [6] S. Haider, S. Baqri, " β -adrenergic antagonists reinitiate meiotic maturation in *clarias batrachus oocytes*", *Comp. Biochem. Phys.* 126 (2000) 517-525.
- [7] J.S. Ings, N. George, M.C.S. Peter, M.R. Servos, M.M. Vijayan, "Venlafaxine and atenolol disrupt epinephrine-stimulated glucose production in rainbow trout hepatocytes", *Aquat. Toxicol.* 106-107 (2012) 48-55.
- [8] M. Cleuvers, "Initial risk assessment for three β -blockers found in the aquatic environment", *Chemosphere* 59 (2005) 199-205.
- [9] Base de datos SRC Physical Properties: "*Interactive PhysProp Database Demo*"; <http://esc.syrres.com/interkow/physdemo.htm> [acceso 10-2012].

- [10] R.A. Esteves de Castro, J. Canotilho, R.M. Barbosa, M. Ramos Silva, A. Matos Beja, J.A. Paixao, J. Simoes Redinha, "Conformational isomorphism of organic crystals: Racemic and homochiral atenolol", *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 496-500.
- [11] Y. Zhang, L. Zhou, C. Zeng, Q. Wang, Z. Wang, S. Gao, Y. Ji, X. Yang, "Photoreactivity of hydroxylated multi-walled carbon nanotubes and its effects on the photodegradation of atenolol in water", *Chemosphere* 93 (2013) 1747-1754.
- [12] Y.-J. He, W. Chen, X.-Y. Zheng, X.-N. Wang, X. Huang, "Fate and removal of typical pharmaceuticals and personal care products by three different treatment processes", *Sci. Total Environ.* 447 (2013) 248-254.
- [13] D. Dolar, M. Gros, S. Rodriguez-Mozaz, J. Moreno, J. Comas, I. Rodriguez-Roda, D. Barceló, "Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR-RO", *J. Hazard. Mater.* 239-240 (2012) 64-69.
- [14] C. Köhler, S. Venditti, E. Igos, K. Klepischewski, E. Benetto, A. Cornelissen, "Elimination of pharmaceutical residues in biologically pre-treated hospital wastewater using advanced UV irradiation technology: A comparative assessment", *J. Hazard. Mater.* 239-240 (2012) 70-77.
- [15] A. Rodríguez, I. Muñoz, J.A. Perdígón-Melón, J.B. Carbajo, M.J. Martínez, A.R. Fernández-Alba, E. García-Calvo, R. Rosal, "Environmental optimization of continuous flow ozonation for urban wastewater reclamation", *Sci. Total Environ.* 437 (2012) 68-75.
- [16] M.J. Martín de Vidales, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, "Metoprolol abatement from wastewaters by electrochemical oxidation with boron doped diamond anodes", *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 87 (2012) 225-231.
- [17] L.A. Ioannou, E. Hapeshi, M.I. Vasquez, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, "Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater", *Solar Energy* 85 (2011) 1915-1926.
- [18] T.X. Bui, S.-Y. Kang, S.-H. Lee, H. Choi, "Organically functionalized mesoporous SBA-15 as sorbents for removal of selected pharmaceuticals from water", *J. Hazard. Mater.* 193 (2011) 156-163.
- [19] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, "Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in

diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids”, *J. Chem. Soc.* (1960) 3973-3993.

[20] M. Al Bahri, L. Calvo, J. Lemus, M.A. Gilarranz, J. Palomar, J.J. Rodríguez, “Mechanistic understanding of the behavior of diuron in the adsorption from water onto activated carbon”, *Chem. Eng. J.* 198-199 (2012) 346-354.

[21] W. Chen, L. Duan, D.Q. Zhu, “Adsorption of polar and nonpolar organic compounds to carbon nanotubes”, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 8295-8300.

[22] V. Rakic, N. Rajic, A. Dakovic, A. Auroux, “The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin”, *Micropor. Mesopor. Mater.* 166 (2013) 185-194.

[23] W.J. Weber, Jr., “Physicochemical processes for water quality control”, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1972, 375-392.

[24] L.M. Cotoruelo, M.D. Marqués, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez, T. Cordero, “Cationic dyes removal by multilayer adsorption on activated carbons from lignin”, *J. Porous Mater.* 18 (2011) 693-702.

[25] E. Ayranci, E. Bayram, “Adsorption of phthalic acid and its esters onto high-area activated carbon-cloth studied by in situ UV-spectroscopy”, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 147-153.

[26] X. Liu, N.G. Pinto, “Ideal adsorbed phase model for adsorption of phenolic compounds on activated carbon”, *Carbon* 35 (1997) 1387-1397.

[27] T.X. Bui, V.H. Pham, S.T. Le, H. Choi, “Adsorption of pharmaceuticals onto trimethylsilylated mesoporous SBA-15”, *J. Hazard. Mater.* 254-255 (2013) 345-353.

[28] P.C. Wankat, “Rate-controlled separations”, Ed. Kluwer, Amsterdam, 1990, 365-371.

[29] V. Gómez, M.S. Larrechi, M.P. Callao, “Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon”, *Chemosphere* 69 (2007) 1151-1158.

[30] H.C. Thomas, “Heterogeneous ion exchange in a flowing system”, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1664-1666.

- [31] Z. Aksu, F. Gönen, "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves", *Process Biochem.* 39 (2004) 599-613.
- [32] S. Singh, V.C. Srivastava, I.D. Mall, "Fixed bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon", *Colloids Surf. A* 332 (2009) 50-56.
- [33] Y.H. Yoon, J.H. Nelson, "Application of gas adsorption kinetics II. A theoretical model for respirator cartridge service life", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45 (1984) 509-516.
- [34] J.L. Sotelo, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. García, "Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column", *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 967-974.
- [37] M. Kragulj, J. Trickovic, B. Dalmacija, Á. Kukovecz, Z. Kónya, J. Molnar, S. Roncevic, "Molecular interactions between organic compounds and functionally modified multiwalled carbon nanotubes", *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 144-152.
- [38] S. Gotovac, L. Song, H. Kanoh, K. Kaneko, "Assembly structure control of single wall carbon nanotubes with liquid phase naphthalene adsorption", *Colloids. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 300 (2007) 117-121.

8. Carbamazepina



1. Introducción.

La **carbamazepina** es un compuesto aromático heterocíclico nitrogenado en cuya estructura se aprecia una subunidad de urea. Está estructuralmente relacionada con los antidepresivos tri-cíclicos, conteniendo un anillo del tipo dibenzoazepina. Esta sustancia se emplea como fármaco anticonvulsivo fundamentalmente para el tratamiento de la epilepsia, el trastorno bipolar y algunos otros desórdenes mentales, como crisis maníacas o esquizofrenia; asimismo, se ha encontrado que puede ser efectivo en el alivio de algunas neuralgias, como la del trigémino [1]. Fue descubierta por Schindler en 1953.

Resulta complicado realizar un seguimiento en detalle de su consumo, ya que se comercializa bajo marcas muy diversas. Sin embargo, se ha estimado un volumen consumido global anual de carbamazepina de 1014 toneladas, valor que está en concordancia con los datos publicados por la consultora americana IMS Health: 942 toneladas de carbamazepina vendidas en 2007 a lo largo de 76 países que componen el 96% del mercado farmacéutico global [1-2].

Aproximadamente el 72% de la cantidad oral de carbamazepina administrada se absorbe, mientras que el 28% se excreta a través de las heces. Después de ser absorbida, la carbamazepina se metaboliza casi en su totalidad en el hígado. Los metabolitos generados en el hígado -10,11-dihidro-10,11-epoxycarbamazepina (*CBZ-epóxido*, que posee actividad anticonvulsionante, antidepresiva y antineurálgica) y trans-10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina (*CBZ-diol*), que supone un 30% del total de los metabolitos- son finalmente excretados en la orina [3].

Existen muy pocos estudios acerca de la existencia e identificación de estas sustancias en el medio acuático. Miao y Metcalfe [4] y Miao et al. [5] determinaron metabolitos de la carbamazepina en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, así como en aguas superficiales, observando que la concentración de *CBZ-diol* era aproximadamente tres veces superior a la del compuesto original.

Este fármaco presenta valores muy bajos de eficiencia de eliminación en las plantas depuradoras convencionales, generalmente inferiores al 10% -encontrando vías alternativas de transporte en el ecosistema, hasta llegar, por ejemplo, a acuíferos [1, 6]-, y además presenta alta persistencia en el medio acuático. Esto es debido a que es muy resistente a la biodegradación a bajas concentraciones, especialmente en condiciones ácidas -en el esquema de clasificación de biodegradación farmacéutica, la carbamazepina está clasificada como “no eliminable” [7-10]- y a que presenta bajas capacidades de adsorción en los lodos de depuradora, siendo su valor de coeficiente de distribución entre el agua y el lodo secundario (K_d) de 1,2 L.kg⁻¹ de sólido suspendido,

valor muy lejano al mínimo requerido para que exista un proceso de adsorción significativo en los lodos: 500 L.kg^{-1} de sólido [11-12].

La carbamazepina, junto con el diclofenaco, son los dos residuos farmacéuticos más frecuentemente detectados en medios acuáticos de diversa naturaleza de Europa, Asia y América. En un estudio llevado a cabo por Ternes [13], la carbamazepina fue detectada en los efluentes de las 30 estaciones depuradoras estudiadas, con un 90-percentil de 3700 ng.L^{-1} y en 24 de las 26 muestras de los 20 ríos investigados, en un valor de 90-percentil de 820 ng.L^{-1} . La concentración máxima de carbamazepina analizada en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales fue de 6300 ng.L^{-1} . Otra importante fuente de entrada de este contaminante a los efluentes de las depuradoras son las aguas residuales provenientes de hospitales [14].

Tixier et al. [7] investigaron la presencia de carbamazepina en el lago Greifensee, en Suiza, encontrando en los influentes una cantidad diaria de esta sustancia de 29,2 g, lo que supone una cantidad total -en los 408 días de estudio- de 7 kg. Por este motivo, la carbamazepina ha sido propuesta como marcador antropogénico medioambiental [15-16].

Existen, además, evidencias de su posible impacto ecotóxico sobre algunos organismos acuáticos. Ferrari et al. [17] estudiaron los efectos tóxicos de la carbamazepina sobre bacterias, algas, micro-crustáceos y peces, presentando resultados más preocupantes en los tests que evaluaban la toxicidad crónica. Asimismo, teniendo en cuenta las concentraciones de carbamazepina predichas para las que no se genera efecto tóxico (*PNEC*), resulta evidente que esta sustancia puede ocasionar efectos sobre los ecosistemas acuáticos.

De acuerdo a estos resultados, la presente legislación europea ha clasificado a la carbamazepina como “R52/53 Compuesto peligroso para los organismos acuáticos y puede ocasionar efectos adversos a largo plazo en el medio acuático”. En la Tabla 8.1 se resumen sus propiedades físico-químicas.

Tabla 8.1. Propiedades físico-químicas de la carbamazepina.

Masa molar (g.mol^{-1})	Log K_{ow}	pK_a	Solub. (mg.L^{-1})	Tamaño (nm)	Tiempo eliminación (h)	Excreción
236,3	2,45 [1]	13,9	17,7 [1]	1,2 x 0,92 x 0,58 [18]	25-65 [19]	72% orina; 28% heces [20]

2. Adsorción de carbamazepina.

Muchas son las alternativas que se han propuesto para la eliminación de carbamazepina de las aguas. Así, se ha estudiado la capacidad de diferentes hongos ligninolíticos para eliminar la carbamazepina en medio líquido [21]; también se ha investigado su eliminación por nanofiltración [22], ósmosis inversa [23], procesos fotocatalíticos [24] o Fenton [25].

En bibliografía se encuentran estudios de adsorción de carbamazepina, ya sea empleando tratamientos únicos o combinados con otras tecnologías de eliminación. Así, por ejemplo, se ha estudiado el empleo de reactores biológicos de membranas aislados [26] o combinados con un posterior tratamiento con carbón activado [27-28], la adsorción de carbamazepina sobre nanotubos de carbono de pared simple [29], adsorbentes poliméricos basados en quitosan-Fe₃O₄ [30] o procesados mediante *templating* [31], sobre grafito expandido [32] o empleando adsorbentes híbridos consistentes en nanotubos de carbono/Al₂O₃ [33].

En este caso se ha estudiado la adsorción de carbamazepina sobre carbón activado granular F-400 y sobre materiales carbonosos sintetizados.

2.1. Carbón activado granular F-400.

Se ha estudiado la adsorción de carbamazepina sobre carbón activado granular F-400 tanto en modo discontinuo como en columnas de adsorción de lecho fijo.

2.1.1. Equilibrio de adsorción.

El estudio del equilibrio de la adsorción de carbamazepina sobre carbón activado ha conducido a la determinación del tiempo de equilibrio del sistema y de la isoterma de adsorción. Se ha empleado, en este caso, una disolución de carbamazepina de concentración $C_0 = 10,0 \text{ mg.L}^{-1}$, poniendo en contacto 1 L de la misma con diferentes masas de carbón, bajo agitación controlada.

En la Figura 8.1 a) se representa la cantidad adsorbida frente al tiempo empleando una masa de adsorbente de 0,025 g para determinar el tiempo de equilibrio, que pudo cifrarse en algo más de 350 horas.

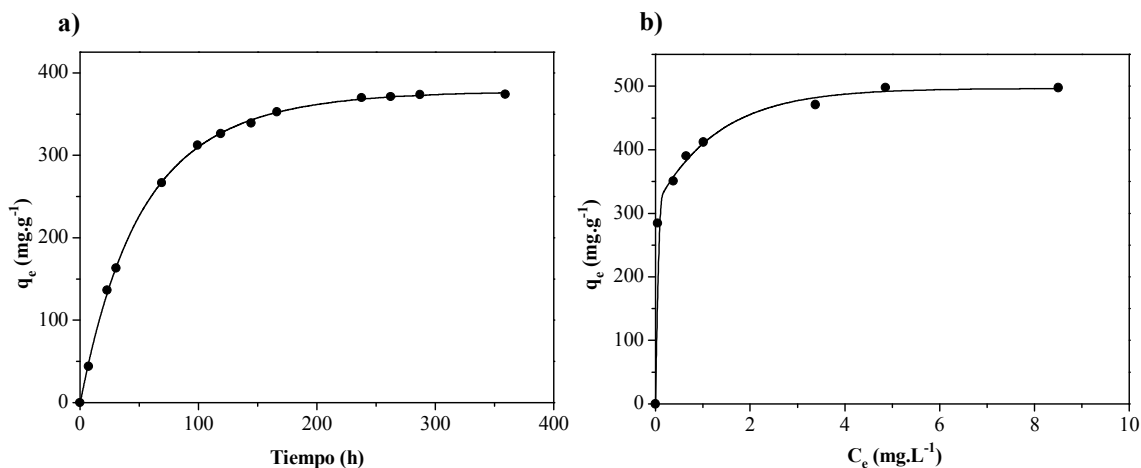


Fig. 8.1. (a) Determinación del tiempo de equilibrio, (b) Isotherma de adsorción de carbamazepina sobre carbón activado granular F-400 a 30°C.

En la Figura 8.1 b) se muestra la isoterma de adsorción de carbamazepina sobre carbón activado F-400, que puede clasificarse como tipo L2, -isoterma de Langmuir-, según la clasificación de Giles [34], obteniéndose una capacidad máxima de adsorción elevada, de 498 mg.g⁻¹. La afinidad existente entre adsorbato y adsorbente es elevada, hecho evidenciado por la verticalidad de la parte inicial de la isoterma [34].

Asimismo, el mecanismo de adsorción de carbamazepina sobre carbón activado parece también estar condicionado por la formación de interacciones ácido-base de Lewis entre el grupo amino -NH₂ de la carbamazepina y los grupos oxigenados presentes en la superficie carbonosa [33, 35].

La importancia de los efectos estéricos sobre el proceso de adsorción ya fue reconocida en el estudio de la adsorción de diclofenaco sobre carbón activado F-400, existiendo cierta similitud en la estructura de ambas moléculas. La menor capacidad de adsorción que presenta el diclofenaco -si se compara con la adsorción de carbamazepina- puede atribuirse a las fuerzas electrostáticas de repulsión generadas entre la molécula de diclofenaco y la superficie carbonosa al pH de trabajo: 6,3. Por su parte, la carbamazepina no posee grupos funcionales susceptibles de sufrir ionización, lo que sugiere que la eliminación de carbamazepina no se va a ver significativamente afectada por los cambios de pH en el medio, con lo que parece que las interacciones electrostáticas no van a intervenir en el proceso de adsorción de este contaminante [33].

Otro hecho, evidenciado también en bibliografía, que justifica la elevada afinidad de adsorción de la carbamazepina por el carbón activado está causado por el mecanismo de llenado de poro, originado por la similitud en los valores de tamaño molecular de la carbamazepina y el tamaño medio de poro del adsorbente: el carbón activado F-400

presenta un tamaño medio de poro de 1,1 nm, y las dimensiones de la molécula de carbamazepina son 1,20 x 0,92 x 0,58 nm.

Esto es, la fortaleza de las interacciones en los procesos de adsorción se incrementa conforme disminuye el tamaño de poro, debido a dos factores: (a) los puntos de contacto entre la molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente aumentan; (b) los potenciales de adsorción entre las paredes opuestas del poro comienzan a superponerse una vez que el tamaño de poro es inferior al doble del diámetro de la molécula de adsorbato; es decir, las energías de adsorción son más favorables [36-38]. Este comportamiento se ha propuesto en la literatura para explicar la alta afinidad de algunos compuestos aromáticos por materiales de carácter altamente microporoso, pudiéndose, por ejemplo, establecer una correlación entre la capacidad de adsorción del 2-metilisoborneol con el volumen de microporo [35, 39-40]. Este fenómeno también se conoce como adsorción favorecida, en el que se espera que los poros que van a ser llenados prioritariamente son aquéllos que presentan un tamaño más parecido al de la molécula de adsorbato [41].

Se han aplicado los modelos de Freundlich y Langmuir a los datos experimentales, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción.

<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
q_{sat} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R ²	K _F (L.g ⁻¹)	n _F	R ²
500,0	6,7	0,9971	406,8	8,5	0,9898

El ajuste es muy satisfactorio en ambos casos, aunque el modelo de Langmuir reprodujo más adecuadamente los datos de equilibrio, lo que indica que en el proceso de adsorción se ha completado la monocapa de saturación.

Las características esenciales del modelo de Langmuir pueden expresarse en términos de un parámetro adimensional, R_L , conocido como factor de separación, que se define como:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (8.1)$$

El valor de R_L indica, en virtud de la forma de la isoterma, si el proceso de adsorción es desfavorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible ($R_L = 0$). Este parámetro tomó un valor de 0,015, bastante próximo al límite $R_L = 0$, indicando que la adsorción de carbamazepina sobre carbón activado es un

proceso altamente favorecido, y cercano a la irreversibilidad, lo que dificulta la posible posterior regeneración del adsorbente [43].

Con objeto de estudiar la especificidad de los sitios de adsorción del sólido, se emplea la ecuación de Scatchard, una de las formas de linealización del modelo de Langmuir [42]:

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{Q_{\max} - q_e}{K_d} \quad (8.2)$$

donde, Q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad máxima de adsorción en la monocapa, y equivalente al parámetro q_{sat} habitual de la ecuación de Langmuir; K_d ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la constante de disociación de los sitios activos, parámetro inverso de la constante de afinidad, $b = 1/K_d$.

En la Figura 8.2 se representa q_e/C_e frente a q_e , apreciándose que la relación entre ambos parámetros no puede expresarse a través de una única ecuación lineal, sino que se distinguen dos tramos diferenciados.

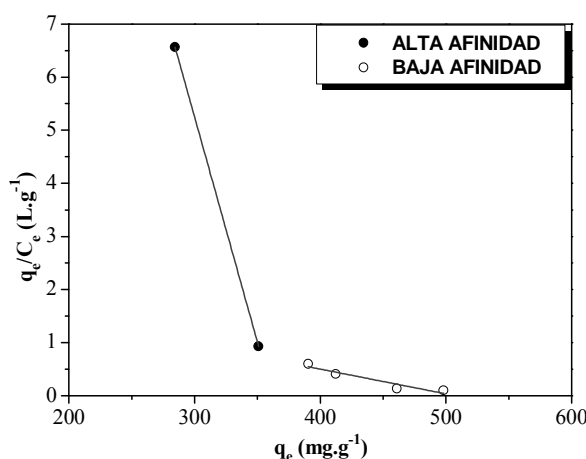


Fig. 8.2. Gráfico de Scatchard para la adsorción de carbamazepina sobre carbón activado F-400.

Este resultado indica que existen diferentes propiedades de interacción entre la carbamazepina y los sitios del carbón activado; esto es, que el carbón es un material con centros de diferente fortaleza, es decir, energéticamente heterogéneo [31, 44].

Por tanto, dos relaciones lineales sugieren dos tipos diferentes de sitios activos. En el intervalo de 284,4-351,0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, se obtiene la ecuación:

$$\frac{q_e}{C_e} = -84,78 \cdot q_e + 30,6 \cdot 10^3 \quad (8.3)$$

mientras que en el intervalo de 390,5-498,1 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, se tiene la ecuación:

$$\frac{q_e}{C_e} = -4,66 \cdot q_e + 2,4 \cdot 10^3 \quad (8.4)$$

A partir de la pendiente y ordenada en el origen de ambas rectas, se determinan los valores de K_d y Q_{\max} . Para los sitios de alta afinidad energética (284,4-351,0 mg.g⁻¹), $K_d = 0,01$ mg.L⁻¹, $Q_{\max} = 361,9$ mg.g⁻¹ y $b = 84,8$ L.mg⁻¹.

Para los de baja afinidad (390,5-498,1 mg.g⁻¹), se obtiene: $K_d = 0,2$ mg.L⁻¹, $Q_{\max} = 507,4$ mg.g⁻¹ –valor éste muy próximo al parámetro q_{sat} calculado a partir de la ecuación de Langmuir- y $b = 4,7$ L.mg⁻¹.

Los sitios de baja afinidad parecen ser responsables de mecanismos de adsorción complejos, mientras que los de alta afinidad se atribuyen a fisisorción o procesos de intercambio iónico [45].

2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo.

Se ha investigado la adsorción en dinámico de carbamazepina sobre carbón activado granular F-400, obteniéndose las correspondientes curvas de rotura del sistema.

En la Tabla 8.3, se detallan las condiciones de operación empleadas para la determinación de las curvas de rotura de carbamazepina sobre carbón activado, a diferentes valores de concentración inicial de carbamazepina, caudal volumétrico y masa de adsorbente.

Tabla 8.3. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción de carbamazepina en lecho fijo.

	Masa adsorbente (g)	Concentración inicial (mg L ⁻¹)	Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)
<i>Variación concentración inicial</i>	0,8	1,0	2,0
	0,8	1,5	2,0
	0,8	2,5	2,0
<i>Variación caudal volumétrico</i>	0,6	1,0	1,0
	0,6	1,0	2,0
	0,6	1,0	3,0
<i>Variación masa de adsorbente (*)</i>	0,4	1,0	2,0
	0,6	1,0	2,0
	0,8	1,0	2,0

(*) Las masas de adsorbente referidas, 0,4, 0,6 y 0,8 g, corresponden a longitudes de lecho de 4,0, 6,0 y 8,0 cm, respectivamente.

Las curvas de rotura de la adsorción de carbamazepina sobre carbón activado granular F-400 se muestran en las Figuras 8.3 a-c).

Las curvas presentan un perfil en forma de S que se ve modificado con las condiciones de operación empleadas en cada caso. En general, los tiempos de operación son elevados, debido a los bajos valores de concentración inicial empleada, lo que disminuye la velocidad del proceso de adsorción.

Respecto a la influencia de la concentración inicial de carbamazepina, se observa que el tiempo de rotura disminuye conforme se incrementa la concentración inicial (Fig. 8.3 a), debido a que entra mayor cantidad de soluto por unidad de tiempo, ocupándose más rápidamente los sitios de adsorción [46-48].

Las curvas de rotura correspondientes a menor concentración inicial alcanzan menor porcentaje de saturación en el lecho, lográndolo además a tiempos de operación superiores, que van de 1500 a 1848 horas para concentraciones de 2,5 y 1,0 mg.L⁻¹, respectivamente. Esta misma tendencia ha sido observada por otros investigadores en el estudio de la eliminación de metales pesados y colorantes [46, 48-49].

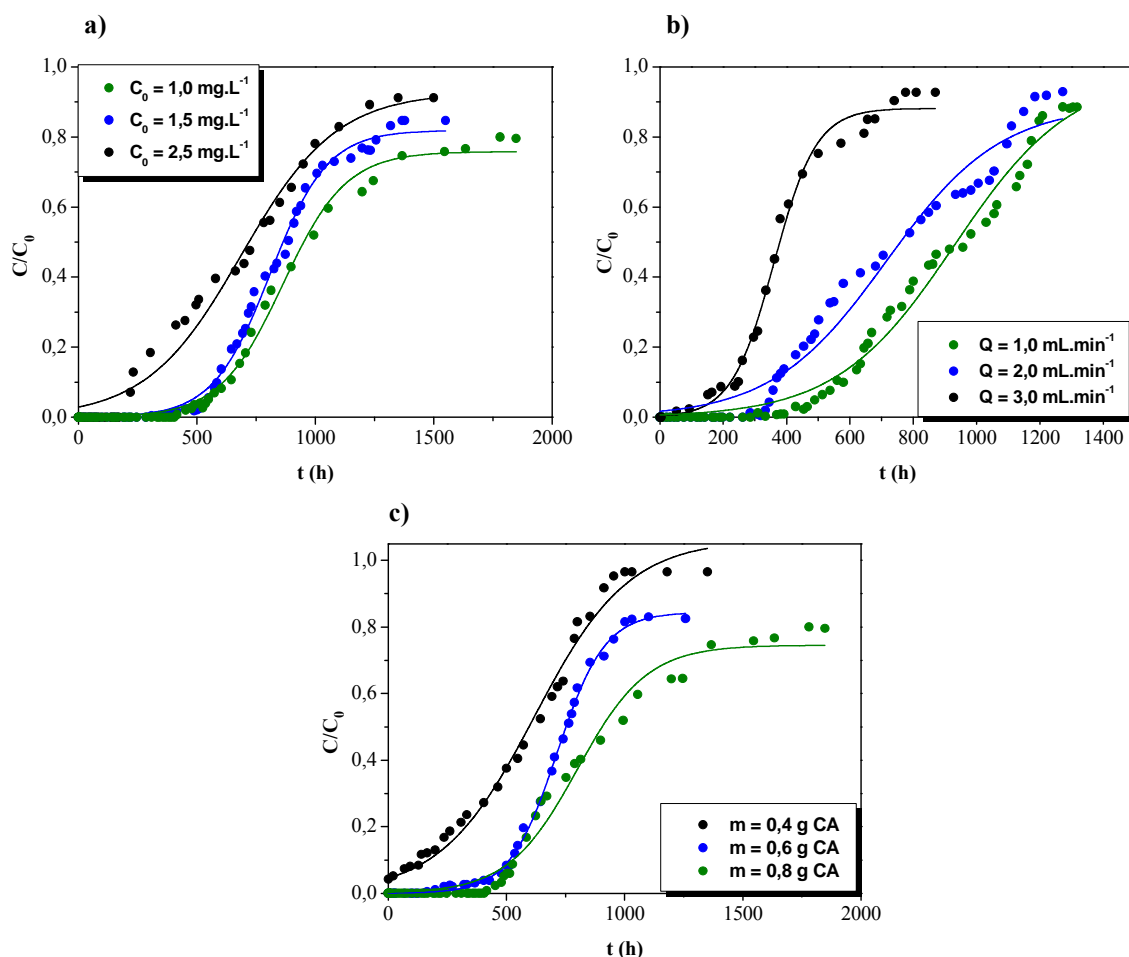


Fig. 8.3. Curvas de rotura de la adsorción de carbamazepina sobre carbón activado granular F-400 a (a) diferentes concentraciones iniciales de carbamazepina ($m = 0.8$ g, $Q = 2.0$ mL.min⁻¹), (b) diferentes caudales volumétricos ($m = 0.6$ g, $C_0 = 1.0$ mg.L⁻¹), (c) diferentes masas de adsorbente ($C_0 = 1.0$ mg.L⁻¹, $Q = 2.0$ mL.min⁻¹).

La Figura 8.3 b) muestra la influencia de la variación del caudal volumétrico sobre la curva de rotura, observándose que cuando disminuye el caudal, el tiempo de rotura se incrementa, mejorando la eficiencia de adsorción en el lecho. Esto es debido a que operando a menores caudales, el tiempo de residencia de la carbamazepina en el lecho es mayor -entra menos soluto por unidad de tiempo en el lecho-, y por tanto, el adsorbente tiene más tiempo para unirse de forma efectiva al adsorbato. En términos generales, puede afirmarse que si el tiempo de residencia de la carbamazepina no es lo suficientemente elevado como para que se alcance el equilibrio, la disolución de soluto abandonará el lecho antes de que se alcance el estado estacionario. Del mismo modo, a mayores caudales de operación, el adsorbente alcanza la saturación más rápidamente [50-51].

Además, a mayores caudales volumétricos, la curva de rotura presenta una pendiente más pronunciada, indicando que la transferencia de materia externa está influyendo en el proceso de adsorción.

El efecto de la variación de la masa de adsorbente sobre la adsorción de carbamazepina fue evaluado incrementando dicho parámetro desde 0,4 a 0,8 g de carbón activado, manteniendo constantes los valores de concentración inicial y caudal volumétrico. La Figura 8.3 c) ilustra el efecto de la variación de masa sobre los tiempos de rotura y la forma de la curva. El tiempo de rotura aumenta cuando la masa de adsorbente lo hace, puesto que hay una mayor cantidad de centros activos disponibles en el proceso. Además, el lecho de menor masa, $m = 0,4$ g de carbón, presenta una curva más pronunciada y un mayor grado de saturación del lecho en menor tiempo.

Asimismo, considerando que en estos casos, el perfil de concentración del lecho no está totalmente desarrollado, se aprecia que la pendiente de las curvas de rotura varía con la masa de adsorbente empleada. Esto no ocurriría en el caso de perfiles desarrollados, en los que, generalmente, las curvas de rotura presentan un perfil paralelo y similares valores de longitud de la zona de transferencia de materia [52].

Se han calculado los parámetros de adsorción: capacidades de adsorción a tiempos de rotura y saturación, longitud de la zona de transferencia de materia, fracción de lecho utilizado y porcentaje de carbamazepina eliminada en el lecho. Sus valores se recogen en la Tabla 8.4.

Tabla 8.4. Parámetros de adsorción de carbamazepina en lecho fijo sobre carbón activado.

<i>Parámetro</i>	Masa adsorbente (g)			Concentración inicial (mg.L ⁻¹)			Caudal volumétrico (mL.min ⁻¹)		
	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,5	1,0	2,0	3,0
<i>q_r (mg.g⁻¹)</i>	0,2	38,7	54,0	64,9	101,3	63,4	40,0	61,8	25,4
<i>q_s (mg.g⁻¹)</i>	156,3	115,4	104,6	131,4	169,5	226,7	77,6	136,6	107,8
<i>ZTM (cm)</i>	3,99	3,99	3,87	4,05	3,22	5,76	2,91	3,29	4,59
<i>FLU (adim.)</i>	0,001	0,34	0,52	0,49	0,60	0,28	0,52	0,45	0,24
<i>Y (%)</i>	54,61	45,88	37,73	39,52	45,56	40,31	58,86	53,68	41,30

En los experimentos realizados a diferentes concentraciones iniciales, de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ a $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$, las capacidades de adsorción a saturación obtenidas son inferiores a las determinadas a partir de la isoterma de adsorción para esos valores de concentración (Fig. 8.1 b). Este hecho es indicativo de que en el lecho de adsorción no se ha alcanzado un verdadero equilibrio [53].

Debe señalarse que, a pesar de que las longitudes de lecho ensayadas son cortas para tener un perfil desarrollado, la variación en los perfiles no es tan brusca como en otros casos, lo que se refleja en la longitud de la zona de transferencia de materia. Asimismo, se observa que la capacidad de adsorción a saturación disminuye con el aumento de la masa de adsorbente, debido al menor grado de saturación alcanzado.

Las curvas de rotura experimentales se han tratado mediante los modelos de Adams-Bohart, Thomas y Yoon-Nelson.

El modelo de Adams-Bohart fue utilizado para reproducir los datos experimentales, permitiendo determinar la capacidad de adsorción, q_0 (mg.g^{-1}), y la constante cinética del proceso, K ($\text{L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$). En la Figura 8.4 se muestran las curvas de rotura experimentales para diferentes masas de adsorbente, junto con las curvas teóricas. Esta ecuación está descrita para reproducir la parte inicial de la curva de rotura, por lo que solamente se muestra esta parte, adecuadamente predicha por el modelo.

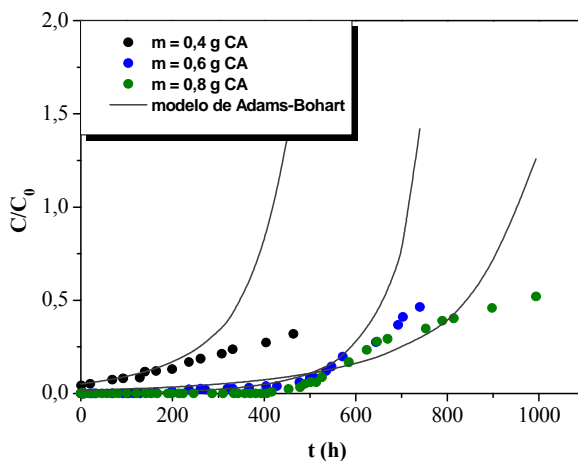


Fig. 8.4. Curvas de rotura experimentales y predichas por el modelo de Adams-Bohart para la adsorción de carbamazepina sobre carbón activado F400.

Se han determinado los valores de constante de velocidad, $K = 0,006 \text{ L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$, y de capacidad de adsorción, $q_0 = 85,5 \text{ mg.g}^{-1}$. Se calculó, además, la estimación del error por el método estándar, SE, resultando en un valor de 6,4. Se puede concluir que, en este caso, la predicción de la capacidad de adsorción por parte del modelo de Adams-Bohart es menos rigurosa que para la adsorción de cafeína sobre carbón activado F-400 y sepiolita.

Las curvas de rotura experimentales fueron ajustadas al modelo de Thomas con objeto de determinar la constante de velocidad, K_T , y la capacidad de adsorción del sistema, q_0 . Estos parámetros, así como los correspondientes valores de error, SE, y desviación estándar porcentual de Marquardt, MPSD, se encuentran recogidos en la Tabla 8.5.

Tabla 8.5. Parámetros del modelo de Thomas para la adsorción de carbamazepina sobre carbón activado.

m (g)	C_0 (mg.L⁻¹)	Q (mL.min⁻¹)	K_T (L.h⁻¹.mg⁻¹)	q_{exp} (mg.g⁻¹)	$q_{0\text{ cal}}$ (mg.g⁻¹)	SE	MPSD
0,4	1,0	2,0	0,005	156,3	177,1	2,7	65,9
0,6	1,0	2,0	0,008	115,4	154,0	5,1	454,3
0,8	1,0	2,0	0,004	104,6	146,8	5,0	2243,2
0,6	1,0	1,0	0,005	77,6	94,2	1,8	280,5
0,6	1,0	2,0	0,005	136,6	156,1	2,2	384,0
0,6	1,0	3,0	0,009	107,8	122,7	2,7	100,4
0,8	1,0	2,0	0,003	131,4	176,1	5,3	2243,2
0,8	1,5	2,0	0,003	169,5	217,9	5,1	313,1
0,8	2,5	2,0	0,002	226,7	277,6	7,9	45,7

Se aprecia que la constante de velocidad predicha por el modelo de Thomas aumenta conforme lo hace el caudal volumétrico. Como era de esperar, la capacidad de adsorción teórica aumentó al incrementarse la concentración inicial de carbamazepina. Similar comportamiento fue encontrado por Han et al. [55] en el estudio de la adsorción del colorante Azul de Metileno. Asimismo, los valores teóricos de capacidad de adsorción disminuyeron al incrementarse la longitud de lecho, igual que ocurre experimentalmente. Singh et al. [56] observaron una tendencia parecida en la adsorción de Pb (II).

Atendiendo a los valores del parámetro SE, se puede concluir que el modelo de Thomas reproduce razonablemente bien los resultados experimentales correspondientes a las curvas de rotura de adsorción de carbamazepina sobre carbón activado.

El modelo de Yoon-Nelson también fue empleado para reproducir los datos experimentales de adsorción de carbamazepina sobre carbón activado. Los parámetros de Yoon-Nelson: constante cinética, K_{YN} , y tiempo requerido para alcanzar el 50% de la saturación en el lecho, τ , se determinaron a partir de la aplicación de la ecuación de Yoon-Nelson no linealizada. Estos valores, junto con los parámetros SE y MPSD se recogen a continuación en la Tabla 8.6.

Tabla 8.6. Parámetros del modelo de Yoon-Nelson para la adsorción de carbamazepina sobre carbón activado.

m (g)	C₀ (mg.L⁻¹)	Q (mL.min⁻¹)	K_{YN} (h⁻¹)	τ_{exp} (h)	τ_{cal} (h)	SE	MPSD
0,4	1,0	2,0	0,005	621,8	590,2	4,1	65,9
0,6	1,0	2,0	0,008	758,8	769,8	1,5	454,2
0,8	1,0	2,0	0,004	962,8	978,5	1,9	2243,2
0,6	1,0	1,0	0,005	966,9	942,1	2,7	280,5
0,6	1,0	2,0	0,005	754,7	780,7	2,9	384,0
0,6	1,0	3,0	0,004	369,8	865,0	90,4	72,4
0,8	1,0	2,0	0,004	973,1	978,5	0,6	2243,1
0,8	1,5	2,0	0,006	887,3	908,1	2,2	313,1
0,8	2,5	2,0	0,004	741,6	740,3	0,2	45,7

Los valores de τ calculados descendieron con el aumento de la concentración inicial de carbamazepina, mostrando la misma tendencia presentada por los datos experimentales; esto es indicativo de que las curvas de rotura correspondientes a mayor concentración presentan una pendiente más pronunciada y, por tanto, menor resistencia a la difusión. El efecto inverso se observa con el incremento de la longitud de lecho, correspondiéndose también con el comportamiento observado experimentalmente.

Asimismo, los valores de la constante cinética, K_{YN} , son muy parecidos, en este caso, a los predichos por el modelo de Thomas. La misma tendencia en la aplicación de estos modelos se ha observado en el estudio de la adsorción de colorantes y metales pesados [55-56].

2.2. Materiales carbonosos sintetizados.

El carbón preparado a partir de hueso de melocotón mediante activación química y los dos materiales modificados a partir de éste, -mediante oxidación con ácido nítrico a temperatura y tratamiento térmico con helio-, fueron empleados en la adsorción de carbamazepina en disolución acuosa.

2.2.1. Equilibrio de adsorción.

Se trabajó con el objeto de obtener la cinética del proceso y la isoterma de adsorción, empleando una disolución de carbamazepina de concentración $C_0 = 100,0 \text{ mg.L}^{-1}$, poniendo en contacto 50 mL de la misma con diferentes masas de adsorbente, en un baño termostatzado a 30 °C de temperatura y agitación controlada.

En la Figura 8.5 a) se representa la variación de la concentración de carbamazepina con el tiempo utilizando una masa de carbón original de 0,12 g. El equilibrio se alcanza en las primeras 4 horas de operación. La rapidez en la cinética se atribuye a las propiedades texturales del material, que presenta mayor mesoporosidad que el carbón activado F-400. El valor final de la concentración de carbamazepina es de 25 mg.L^{-1} ,

adsorbiéndose un 75% de la cantidad alimentada y quedando el resto en equilibrio en la disolución.

En la Figura 8.5 b) se muestran las isotermas de adsorción de carbamazepina sobre los materiales sintetizados. La máxima capacidad de adsorción se alcanza con el carbón original, tomando un valor de 335 mg.g^{-1} , y reduciéndose con el empleo de los carbones modificados, especialmente en el caso del carbón tratado con ácido nítrico, el que se reduce hasta 178 mg.g^{-1} , es decir, casi en un 50%.

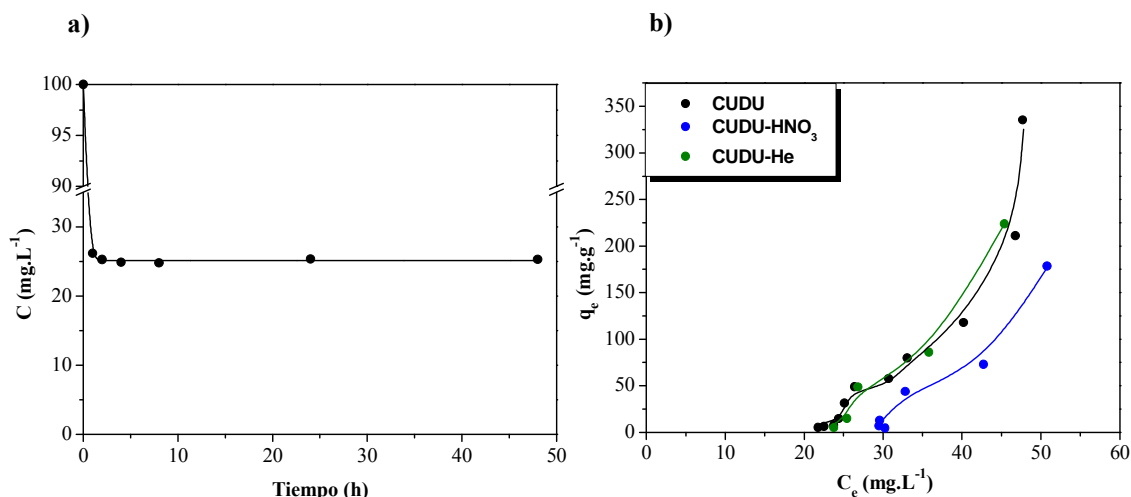


Fig. 8.5. (a) Evolución de la concentración de carbamazepina con el tiempo sobre el carbón original, (b) Isotermas de adsorción de carbamazepina sobre materiales carbonosos sintetizados a 30 °C.

Una vez más se concluye, a partir de la isoterma de adsorción que los carbones activados por vía química no son muy adecuados para la adsorción de carbamazepina. Similares evidencias se han encontrado en la literatura para la adsorción de fenol y 2-clorofenol sobre carbones activados químicamente [43, 57].

La forma de la isoterma de adsorción, subtipo S2 según la clasificación de Giles [34], revela la existencia de adsorción competitiva entre el soluto y las moléculas de agua de la fase acuosa en la que está presente. En el caso de la adsorción con el carbón oxidado se observa una competencia más fuerte por los sitios de adsorción. Los datos experimentales de la isoterma fueron reproducidos por la ecuación de Sips, cuyos parámetros $-q_{\text{sat}}$, b y n - y estimación del error $-SE-$ se recogen en la Tabla 8.8.

Tabla 8.8. Parámetros del modelo de Sips aplicado a la adsorción de carbamazepina sobre los materiales carbonosos sintetizados.

<i>Parámetro</i>	Carbón original CUDU	Carbón CUDU modif. HNO ₃	Carbón CUDU modif. He
$q_{sat} (mg.g^{-1})$	14234	2456	224
$b (L.mg^{-1})$	$8,1.10^{-3}$	$1,2.10^{-2}$	$3,5.10^{-2}$
n	0,2	0,2	0,1
SE	25,4	10,5	23,1

2.2.2. Adsorción en columnas de lecho fijo.

Se ha investigado la adsorción de carbamazepina en columnas de lecho fijo sobre el carbón original y el tratado con ácido nítrico, obteniéndose las correspondientes curvas de rotura (Figuras 8.6 a-c).

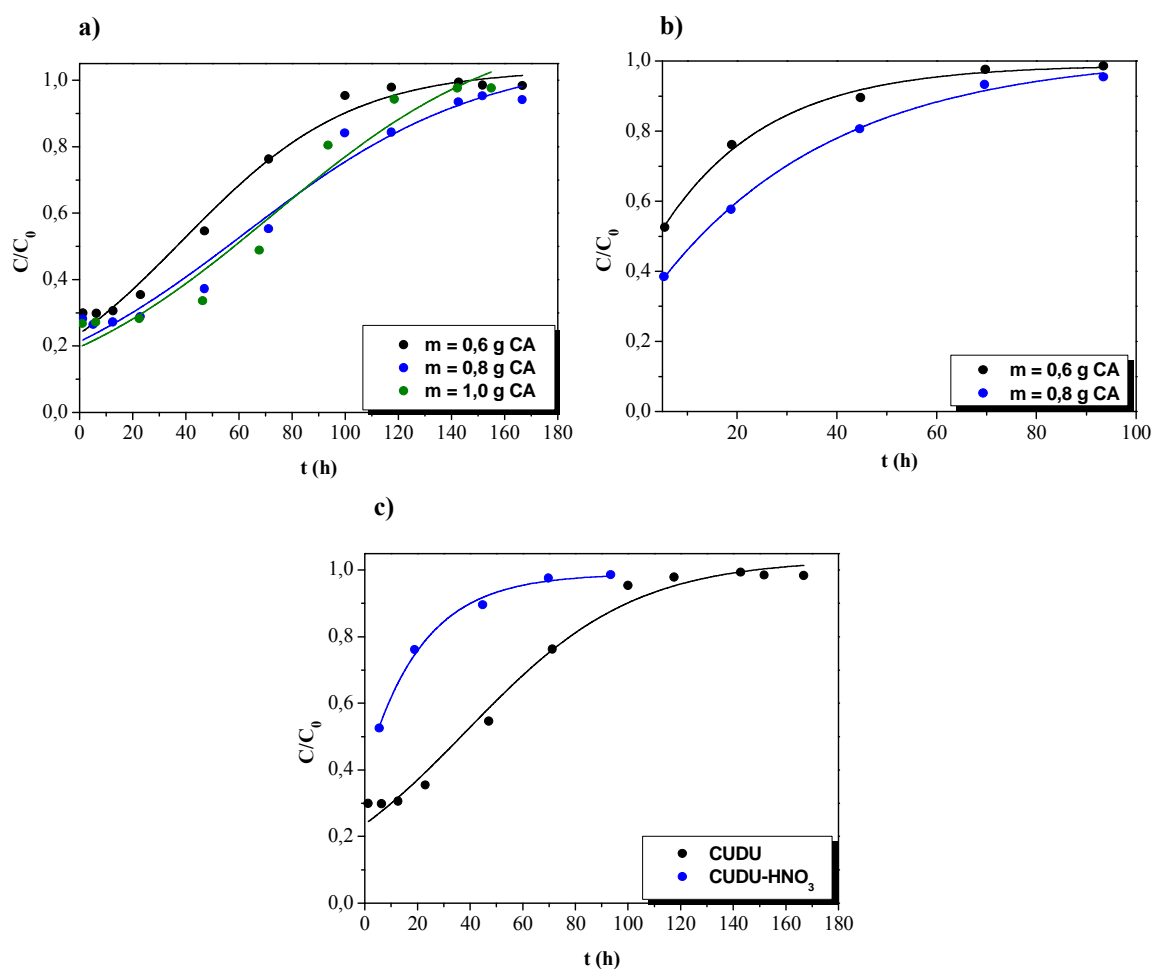


Fig. 8.6. Curvas de rotura de la adsorción de carbamazepina a diferentes masas de adsorbente sobre (a) Carbón activado original, (b) Carbón modificado con ácido nítrico, (c) Comparación de curvas de rotura de carbamazepina sobre carbón activado original y acidificado.

En todos los casos, la rotura del lecho tiene lugar desde el momento inicial, lo que indica que estas condiciones no son adecuadas para la eliminación de carbamazepina.

En la Tabla 8.9 se muestran los parámetros de adsorción: capacidades de adsorción a tiempo de rotura y saturación, longitud de la zona de transferencia de materia, fracción de lecho utilizado y porcentaje de carbamazepina eliminada en el lecho para el experimento realizado con una masa de adsorbente de 0,6 g.

Tabla 8.9. Parámetros de adsorción de carbamazepina en lecho fijo sobre el carbón original y el carbón tratado con ácido nítrico.

<i>Parámetro</i>	Carbón original CUDU	Carbón CUDU modif. HNO₃
<i>q_r (mg.g⁻¹)</i>	5,8	24,4
<i>q_s (mg.g⁻¹)</i>	181,8	69,7
<i>MTZ (cm)</i>	5,82	3,90
<i>FLU (adim.)</i>	0,03	0,35
<i>Y (%)</i>	24,23	16,57

Se observa cómo el empleo del carbón oxidado confiere a la curva un perfil más abrupto, reduciéndose drásticamente la capacidad de adsorción, resultado análogo al observado en los experimentos en discontinuo.

Este comportamiento se debe a la naturaleza ácida de los carbones, originada por la presencia de elevada cantidad de grupos superficiales oxigenados, lo que les confiere un carácter mayoritariamente hidrófilo y polar. De este modo, tiene lugar la adsorción preferente de moléculas de agua, que forman agregados moleculares alrededor de los sitios activos hidrófilos, particularmente en los grupos carboxílicos, produciéndose la adsorción de carbamazepina por desplazamiento de las moléculas de agua que cubren la superficie hidrófoba del carbón -efecto competitivo- [58]. Este fenómeno, conocido como mecanismo de adsorción de agua, ha sido evidenciado por numerosos autores [41, 59-62].

Además, la oxidación con ácido nítrico a temperatura aumenta la reactividad superficial del carbón, favoreciendo la adsorción de agua y creando sitios de adsorción hidrófilos en la superficie carbonosa, lo que incrementa el potencial de adsorción [62].

3. Conclusiones.

Las conclusiones más importantes que se pueden inferir de lo expuesto en el presente Capítulo se detallan a continuación:

- La isoterma de adsorción de carbamazepina sobre **carbón activado granular F-400** se clasifica como tipo L2, indicando elevada afinidad adsorbato-adsorbente.
- El mecanismo de llenado de poro justifica la alta afinidad de la carbamazepina por el carbón activado, originado por la similitud en los valores del diámetro molecular del adsorbato y el tamaño medio de poro del carbón.
- El modelo de Langmuir arrojó mejores resultados en la reproducción de los datos experimentales, evidenciándose que se trata de un proceso de adsorción altamente favorecido y cercano a la irreversibilidad. El gráfico de Scatchard informa de que el carbón activado F-400 es un material energéticamente heterogéneo, presentando sitios de adsorción de alta y baja afinidad energética.
- Las curvas de rotura de carbamazepina sobre carbón activado F-400 presentan un perfil en forma de S que se ve modificado con las condiciones de operación empleadas en cada caso: concentración inicial, caudal volumétrico y masa de adsorbente.
- El ajuste de las curvas de rotura experimentales se realizó a través de los modelos de Hutchins, Thomas y Yoon-Nelson, encontrando que estos dos últimos reproducen adecuadamente los valores encontrados experimentalmente.
- La adsorción de carbamazepina sobre el **carbón sintetizado original** conduce a un tiempo de equilibrio mucho menor al encontrado con el carbón F-400, debido su mayor carácter mesoporoso. Se obtienen isotermas tipo S2, revelando la existencia de adsorción competitiva entre la carbamazepina y las moléculas de agua.
- Se produce una disminución drástica de la capacidad de adsorción de carbamazepina con el empleo del **carbón oxidado con ácido nítrico**, debido al mayor contenido en grupos superficiales oxigenados de este

material, habiéndose creado sitios de adsorción hidrófilos en la superficie carbonosa, lo que favorece la adsorción de las moléculas de agua.

4. Bibliografía.

[1] Y. Zhang, S.-U. Geißen. C. Gal, “Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies”, *Chemosphere* 73 (2008) 1151-1161.

[2] IMS Health: <http://www.imshealth.com/portal/site/imshealth> [Acceso Diciembre 2013].

[3] D.M. Reith, D.B. Appleton, W. Hooper, M.J. Eadie, “The effect of body size on the metabolic clearance of carbamazepine”, *Biopharm. Drug Dispos.* 21 (2000) 103-111.

[4] X.-S. Miao, C.D. Metcalfe, “Determination of carbamazepine and its metabolites in aqueous samples using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry”, *Anal. Chem.* 75 (2003) 3731-3738.

[5] X.-S. Miao, J.-J. Yang, C.D. Metcalfe, “Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant”, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7469-7475.

[6] T.J. Scheytt, P. Mersmann, T. Heberer, “Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments”, *J. Contam. Hydrol.* 83 (2006) 53-69.

[7] C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Muller, “Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters”, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1061-1068.

[8] K. Stamatelatos, C. Frouda, M.S. Fountoulakis, P. Drillia, M. Kornaros, G. Lyberatos, “Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluents: the example of carbamazepine”, *Water Sci. Technol.: Water Supply* 3 (2003) 131-137.

[9] A. Joss, S. Kabaczynski, A. Göbel, C.S. McArdell, T.A. Ternes, A. Thomsen, H. Siegrist, “Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme”, *Water Res.* 40 (2006) 1686-1696.

- [10] T. Urase, T. Kikuta, "Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process", *Water Res.* 39 (2005) 1289-1300.
- [11] B. Chefetz, T. Mualem, J. Ben-Ari, "Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater", *Chemosphere* 73 (2008) 1335-1343.
- [12] T.A. Ternes, N. Herrmann, M. Bonerz, T. Knacker, H. Siegrist, A. Joss, "A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge", *Water Res.* 38 (2004) 4075-4084.
- [13] T.A. Ternes, "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers", *Water Res.* 32 (1998) 3245-3260.
- [14] T. Heberer, D. Feldmann, "Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazepine in municipal sewage effluents-modeling versus measurements", *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 211-218.
- [15] G. Gasser, M. Rona, A. Voloshenko, R. Shelkov, N. Tal, I. Pankratov, S. Elhanany, O. Lev, "Quantitative evaluation of tracers for quantification of wastewater contamination of potable waters sources", *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 3919-3925.
- [16] M. Clara, B. Strenn, N. Kreuzinger, "Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behavior of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration", *Water Res.* 38 (2004) 947-954.
- [17] B. Ferrari, N. Paxeus, R. Lo Giudice, A. Pollio, J. Garric, "Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac", *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55 (2003) 359-370.
- [18] R. Valladares Linares, V. Yangali-Quintanilla, Z. Li, G. Amy, "Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane", *Water Res.* 45 (2011) 6737-6744.
- [19] D.S. Wishart, C. Knox, A.C. Guo, S. Shrivastava, M. Hassanali, P. Stothard, Z. Chang, J. Woolsey, "DrugBank: a comprehensive resource for in silico drug discovery and exploration", *Nucleic Acids Res.* 34 (2006) 668-672.
- [20] RxList, 2006. The Internet Drug Index: <http://www.rxlist.com>.

[21] E. Marco-Urrea, M. Pérez-Trujillo, T. Vicent, G. Caminal, "Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by *Trametes versicolor*", *Chemosphere* 74 (2009) 765-772.

[22] I. Vergili, "Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources", *J. Environ. Manage.* 127 (2013) 177-187.

[23] J. Heo, L.K. Boateng, J.R.V. Flora, H. Lee, N. Her, Y.-G.Park, Y. Yoon, "Comparison of flux behavior and synthetic organic compound removal by forward osmosis and reverse osmosis membranes", *J. Membrane Sci.* 443 (2013) 69-82.

[24] M. Khraisheh, J. Kim, L. Campos, "Removal of carbamazepine from water by a novel TiO₂-Coconut shell powder/UV process: Composite preparation and photocatalytic activity", *Environ. Eng Sci.* 30 (2013) 515-526.

[25] S.-P. Sun, X. Zeng, A.T. Lemley, "Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH", *J. Mol. Catal. A* 371 (2013) 94-103.

[26] K.C. Wijekoon, F.I. Hai, J. Kang, W.E. Price, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, "The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment", *Bioresource Technol.* 144 (2013) 247-254.

[27] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. Wert, "Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes", *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6649-6663.

[28] L.N. Nguyen, F.I. Hai, J. Kang, W.E. Price, L.D. Nghiem, "Coupling granular activated carbon adsorption with membrane bioreactor treatment for trace organic contaminant removal: Breakthrough behavior of persistent and hydrophilic compounds", *J. Environ. Manage.* 119 (2013) 173-181.

[29] I. Lerman, Y. Chen, B. Xing, B. Chefetz, "Adsorption of carbamazepine by carbon nanotubes: Effects of DOM introduction and competition with phenanthrene and bisphenol A", *Environ. Pollut.* 182 (2013) 169-176.

[30] Y.-L. Zhang, J. Zhang, C.-M. Dai, X.-F. Zhou, S.-G. Liu, "Sorption of carbamazepine from water by magnetic molecularly imprinted polymers based on chitosan-Fe₃O₄", *Carbohydr. Polym.* 97 (2013) 809-816.

- [31] C.-M. Dai, J. Zhang, Y.-L. Zhang, X.-F. Zhou, Y.-P. Duan, S.-G. Liu, "Removal of carbamazepine and clofibric acid from water using double templates-molecularly imprinted polymers", *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 5492-5501.
- [32] D.A. Borisova, M.D. Vedenyapina, E.D. Streltsova, "Adsorption of carbamazepine from aqueous solutions on expanded graphite", *Solid Fuel Chem.* 47 (2013) 298-302.
- [33] H. Wei, S. Deng, Q. Huang, Y. Nie, B. Wang, J. Huang, G. Yu, "Regenerable granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents for diclofenac sodium and carbamazepine removal from aqueous solution", *Water Res.* 47 (2013) 4139-4147.
- [34] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, "Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids", *J. Chem. Soc.* (1960) 3973-3993.
- [35] L.L. Ji, W. Chen, L. Duan, D.Q. Zhu, "Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents", *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2322-2327.
- [36] G. Newcombe, M. Drikas, R. Hayes, "Influence of characterized natural organic matter on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol", *Water Res.* 31 (1997) 1065-1073.
- [37] M.M. Dubinin, "The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non uniform surfaces", *Chem. Rev.* 60 (1960) 235-241.
- [38] K.S.W. Sing, "Physisorption of nitrogen by porous materials", *J. Porous Mater.* 2 (1995) 5-8.
- [39] D. Zhu, J.J. Pignatello, "Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon (charcoal) assisted by graphite as a model", *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2033-2041.
- [40] G. Newcombe, J. Morrison, C. Hepplewhite, D.R.U. Knappe, "Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon II. Competitive effects", *Carbon* 40 (2002) 2147-2156.
- [41] P. Pendleton, S.H. Wong, R. Schumann, G. Levay, R. Denoyel, J. Rouquerol, "Properties of activated carbon controlling 2-methylisoborneol adsorption", *Carbon* 35 (1997) 1141-1149.

[42] O. Aktas, F. Cecen, "Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon", *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 769-777.

[43] C.H. Bolster, G.M. Hornberger, "On the use of linearized Langmuir Equations", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71 (2007) 1796-1806.

[44] X.-H. Gu, R. Xu, G.-L. Yuan, H. Lu, B.-R. Gu, H.-P. Xie, "Preparation of chlorogenic acid surface-imprinted magnetic nanoparticles and their usage in separation of Traditional Chinese Medicine", *Anal. Chim. Acta* 675 (2010) 64-70.

[45] T.S. Anirudhan, P.S. Suchithra, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling for the adsorption of heavy metals onto chemically modified hydrotalcite", *Indian J. Chem. Techn.* 17 (2010) 247-259.

[46] S.S. Baral, N. Das, T.S. Ramulu, S.K. Sahoo, S.N. Das, G.R. Chaudhury, "Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column", *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1427-1435.

[47] Z. Aksu, F. Gönen, "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves", *Process Biochem.* 39 (2004) 599-613.

[48] G.M. Walker, L.R. Weatherley, "Adsorption of acid dyes on the granular activated carbon in fixed-beds", *Water Res.* 31 (1997) 2093-2101.

[49] J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, G.V. Kumar, "Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies", *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 211-220.

[50] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, X. Xu, K. Fu, "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study", *Bioresource Technol.* 113 (2012) 114-120.

[51] V.C. Taty-Costodes, H. Fauduet, C. Porte, Y.S. Ho, "Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: adsorption on a fixed-bed column", *J. Hazard. Mater.* 123 (2005) 135-144.

[52] P.C. Wankat, "Rate-controlled separations", Ed. Kluwer, Amsterdam, 1990, 365-371.

[53] W.J. Weber, Jr., "Physicochemical processes for water quality control", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1972, pp. 375-392.

[54] S. Kundu, A.K. Gupta, "Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC)", J. Colloid Interf. Sci. 290 (2005) 52-60.

[55] R. Han, Y. Wang, X. Zhao, Y. Wang, F. Xie, J. Cheng, M. Tang, "Adsorption of methylene blue of phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves", Desalination 245 (2009) 284-297.

[56] A. Singh, D. Kumar, J.P. Gaur, "Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor", Water Res. 46 (2012) 779-788.

[57] O. Aktas, F. Cecen, "Effect of type of carbon activation on adsorption and its reversibility", J. Chem. Technol. Biotechnol. 81 (2006) 94-101.

[58] F. Julien, M. Baudu, M. Mazet, "Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon", Water Res. 32 (1998) 3414-3424.

[59] O. Mahajan, C. Moreno-Castilla, P. Walker, "Surface-treated activated carbon for removal of phenol from water", Sep. Sci. Technol. 15 (1980) 1733-1752.

[60] H. Arafat, M. Franz, N. Pinto, "Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon", Langmuir 15 (1999) 5997-6003.

[61] R. Considine, R. Denoyel, P. Pendleton, R. Schumann, S.-H. Wong, "The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 179 (2001) 271-280.

[62] S.S. Barton, M.J.B. Evans, J. Holland, J.E. Koresh, "Water and cyclohexane vapour adsorption on oxidized porous carbon", Carbon 22 (1984) 265-272.

9. Flumequina



1. Introducción.

Las fluoroquinolonas son fármacos antibacterianos con un espectro de acción dirigido hacia bacilos Gram negativos. La **flumequina**, de fórmula molecular $C_{14}H_{12}FNO_3$, es un antibiótico perteneciente a la primera generación de las fluoroquinolonas sintéticas, ampliamente utilizada en veterinaria y acuicultura para controlar posibles infecciones bacterianas. También se emplea en grandes cantidades debido a su baja biodisponibilidad para tratar peces, moluscos y mariscos. La presencia de un átomo de flúor en su estructura mejora la absorción oral e incrementa su actividad comparado, por ejemplo, con el ácido nalidíxico [1-2].

Esta sustancia, como muchas quinolonas, presenta alta estabilidad química, elevada persistencia y altos coeficientes de adsorción en sedimentos y suelos, pudiendo acumularse y mantener concentraciones biológicamente activas durante varios meses, siendo su desaparición de los suelos debida en mayor medida a la lixiviación más que a la propia degradación [3]. Asimismo, existe una gran problemática asociada a los residuos de quinolonas, consistente en la posibilidad de crear resistencia en cepas bacterianas con concentraciones 4 veces superior a la concentración inhibidora mínima [4-6]. Se trata, además, de una sustancia susceptible de sufrir transformaciones y generar compuestos intermedios -metabolitos- que pueden ser más nocivos que el propio compuesto de partida.

Dada su baja eliminación en las plantas de tratamiento de aguas, las fluoroquinolonas son uno de los grupos farmacológicos más detectados en el medio ambiente acuático [7-9]. Así, ha sido determinada una concentración de 50 ng.L^{-1} de flumequina en aguas del río Sena, en distintas condiciones hidrogeológicas [10]. Asimismo, se han determinado concentraciones que varían desde 51 a $261 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ en sedimentos y suelos [11], y de hasta $578,8 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ en criaderos de pescado y su ambiente circundante [12-13]. A nivel nacional, hay que destacar el trabajo de Martínez-Bueno et al. [14], que señaló la presencia de $0,13 \text{ ng.L}^{-1}$ de flumequina en piscifactorías del Mediterráneo, concretamente en la provincia de Almería.

La introducción en el medio ambiente de antibióticos constituye un riesgo potencial para organismos terrestres y acuáticos. Así, existen evidencias de que la flumequina puede ocasionar efectos perjudiciales sobre invertebrados, presentando valores significativos de EC_{50} sobre algunos crustáceos, bacterias y vegetales acuáticos [15-16].

Las propiedades físico-químicas más relevantes de la flumequina se recogen en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1. Propiedades físico-químicas de la flumequina.

Masa molar (g.mol⁻¹)	Log K_{ow}	pK_a	Tamaño molecular (nm)
261,3	1,7 [3]	6,4 [17]	1,0 x 1,0 x 0,38

Además de los tratamientos convencionales –procesos biológicos, filtración y coagulación/floculación/sedimentación–, entre los procesos avanzados de eliminación de flumequina del medio acuático que pueden encontrarse en la literatura, destacan, por ejemplo, la fotocatalisis empleando TiO₂ [18-20], los procesos foto-Fenton [21], o la ozonización y perozonización de varias quinolonas [22]. Aunque la adsorción se ha aplicado ampliamente como técnica de eliminación de contaminantes, no se han realizado muchos estudios sobre la eliminación de antibióticos. En la Tabla 9.2 se muestran algunas referencias bibliográficas recientes de estudios de adsorción de antibióticos.

Tabla 9.2. Referencias bibliográficas de trabajos de adsorción de antibióticos.

Antibiótico	Adsorbente	Referencia
Carbadox, Sulfachlorpyridazine, Sulfadimethoxine, Sulfamerazine, Sulfamethazine, Sulfathiazole, Trimethoprim	Carbón activado en polvo	[23]
Dimetridazole, Metronidazole, Ronidazole, Tinidazole	Carbones comerciales Sorbo-Norit y Merck, y carbón preparado por activación química	[24]
Trimethoprim	Carbón activado en polvo y granular	[25]
Amoxicilina	Bentonita y carbón activado	[26]
Tetraciclina	Óxido de aluminio	[27]
Fluoroquinolonas (Ciprofloxacin, Enrofloxacin, Norfloxacin, Ofloxacin, Lomefloxacin, Ácido pipemídico, Flumequina)	Goethita	[28]

2. Adsorción de flumequina.

2.1. Carbón activado granular F-400.

En este trabajo se ha estudiado la adsorción de flumequina sobre un carbón activado comercial, Calgon F-400, en forma granular.

2.1.1. Equilibrio de adsorción.

Se han determinado, en primer lugar, el tiempo de equilibrio y la isoterma de adsorción, empleando, en este caso, disoluciones de concentración inicial de flumequina de $C_0 = 15,0 \text{ mg.L}^{-1}$ y volumen de trabajo de 0,6 L, puestas en contacto con diferentes masas de adsorbente bajo agitación controlada.

En la Figura 9.1 a) se representa la cantidad adsorbida frente al tiempo utilizando una masa de adsorbente de 0,01 g para determinar el tiempo de equilibrio. Se observa que el sistema presenta un tiempo de equilibrio relativamente alto, cifrado en 379 horas.

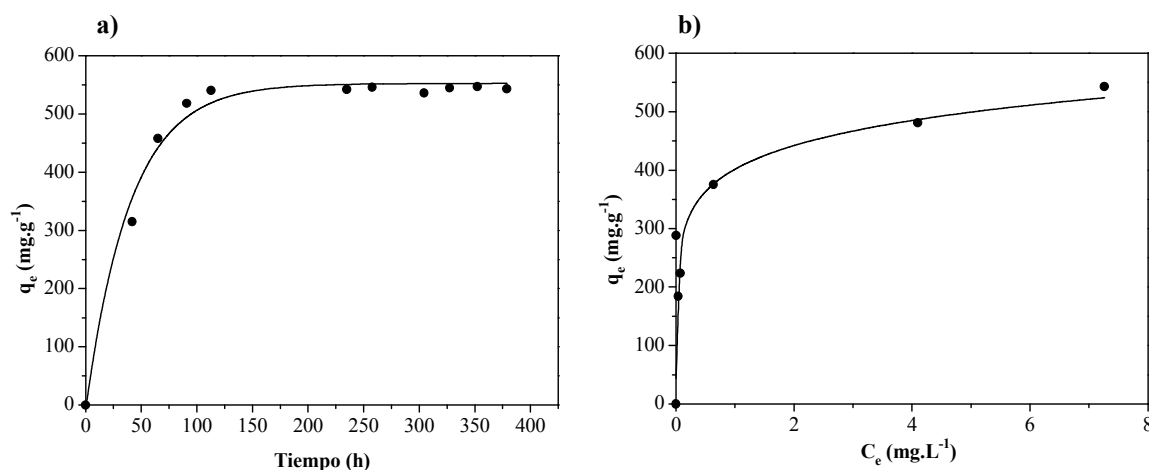


Fig. 9.1. (a) Determinación del tiempo de equilibrio, (b) Isotherma de adsorción de flumequina sobre carbón activado granular F-400 a 30° C.

En la Figura 9.1 b) se muestra la isoterma de adsorción, que se puede clasificar como subtipo H-3, según la clasificación de Giles [29], indicando elevada afinidad entre adsorbato y adsorbente. Se observa, asimismo, que en este caso, no se ha completado la monocapa de saturación de la isoterma. La capacidad máxima de adsorción encontrada fue de 543 mg.g^{-1} , el valor más alto de los determinados para la adsorción con carbón activado F-400 de los diferentes compuestos estudiados en esta Memoria.

Estudios previos sobre la estructura electrónica y la reactividad de la flumequina demuestran que ésta contiene un oxígeno del grupo cetona en el C-4 y un grupo carboxílico en el C-3; asimismo, el H(21), el cual participa de un enlace de hidrógeno intramolecular, presenta un elevado carácter ácido (Fig. 9.2) [30]. Tanto el grupo cetona como el carboxílico parecen jugar un papel esencial en la adsorción de esta molécula, siendo especialmente reactivos con grupos superficiales de carácter oxigenado presentes en la estructura carbonosa. Similares conclusiones se pueden consultar en la bibliografía, en estudios de adsorción de otras fluoroquinolonas de estructura similar, como el ciprofloxacina, sobre óxidos de hierro y minerales arcillosos [31-32].

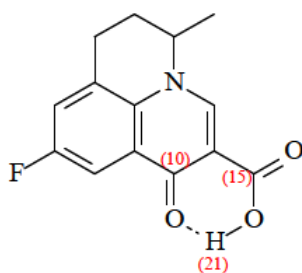


Fig. 9.2. Estructura química de la flumequina.

Asimismo, la elevada capacidad de retención de flumequina determinada es atribuible a los efectos de la especiación de la molécula -influencia del pH de la disolución-, así como al tamaño molecular. En lo que respecta a la especiación, y teniendo en cuenta el diagrama de especiación de la molécula (Fig. 9.3), el pH natural del agua ultrapura es de 6,3, estando en estas condiciones la molécula de flumequina en forma neutra y encontrándose muy próxima a su punto de disociación, $pK_a = 6,4$.

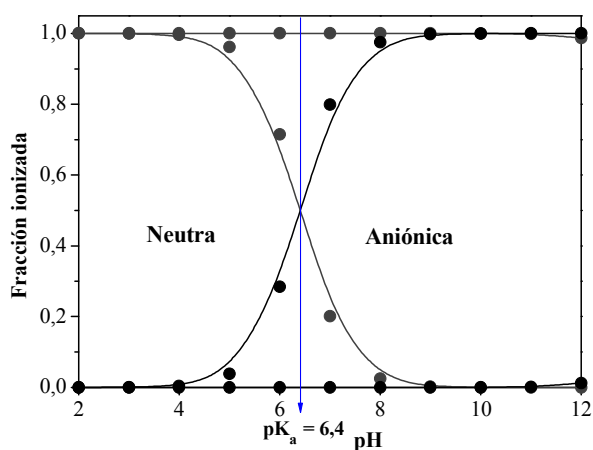


Fig. 9.3. Diagrama de especiación de la molécula de flumequina.

Parece que la adsorción del compuesto está especialmente favorecida en puntos de pH próximos a la constante de disociación, estando este hecho relacionado con la ionización parcial del grupo carboxilo presente en la estructura de la molécula -esto es, existen moléculas parcialmente cargadas negativamente y parcialmente en forma neutra-. Esto confirma el importante papel que juega este grupo funcional en la retención de flumequina sobre el material adsorbente. Se ha encontrado la misma tendencia en la adsorción del ácido nalidíxico, que presenta un diagrama de especiación muy similar al de la flumequina [33].

En lo que respecta al tamaño molecular, parece que la similitud entre el diámetro de la molécula y el tamaño medio de poro del carbón favorecen el efecto conocido como llenado de poro, o adsorción favorecida, ocupándose prioritariamente los sitios de tamaño más parecido al del compuesto a adsorber [34].

El ajuste a los datos experimentales de la isoterma de adsorción se evaluó empleando los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich. La ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) está basada en la teoría del potencial de adsorción de Polanyi, y habitualmente se obtienen elevados coeficientes de correlación para sistemas de adsorción en los que intervienen adsorbentes microporosos. Este modelo relaciona el llenado de los poros con la energía libre de adsorción [35]. Los parámetros resultantes del ajuste están recogidos en la Tabla 9.3.

Tabla 9.3. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción.

<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
$q_{\text{sat}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$b \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	R^2	$K_F \text{ (L.g}^{-1}\text{)}$	n_F	R^2
526,3	6,3	0,9955	374,3	8,8	0,5668
<i>Dubinin-Radushkevich</i>					
$Q_m \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (mol}^2\text{.kJ}^{-2}\text{)}$	$E \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$		R^2	
$2,8 \times 10^{-3}$	$-0,7 \times 10^{-3}$	26,7		0,5887	

Únicamente el modelo de Langmuir, que supone distribución energética homogénea de la superficie adsorbente –hecho que no es generalmente cierto en el caso del carbón activado–, reprodujo adecuadamente los resultados experimentales. El parámetro R_L tomó un valor de 0,01, indicando que el proceso de adsorción es favorable y muy cercano a la irreversibilidad.

a. Estudio de la cinética de adsorción.

Los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich fueron aplicados a los datos experimentales correspondientes a las masas de adsorbente de 0,05, 0,045, 0,035, 0,025 y 0,01 g. Los parámetros asociados a cada uno de los modelos se muestran en la Tabla 9.4. El modelo de pseudo-segundo orden fue el único que proporcionó un ajuste satisfactorio de los datos experimentales, con valores del coeficiente de correlación muy próximos a la unidad.

A partir de la ecuación de pseudo-segundo orden, es posible estimar la velocidad inicial de retención, $v_0 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$, entendida como la constante cinética de adsorción en el instante inicial del proceso (Tabla 9.4) [36-37]:

$$v_0 = k_2 \cdot q_e^2 \quad (9.1)$$

Tabla 9.4. Parámetros de los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de flumequina sobre carbón activado F-400.

<i>Pseudo-primer orden</i>						
m (g)	q _e exp (mg g ⁻¹)	q _e cal (mg g ⁻¹)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²		
0,050	184,3	1,8	1,0 x 10 ⁻²	0,2498		
0,045	223,8	398,9	1,1 x 10 ⁻¹	0,9401		
0,035	288,1	29,5	1,5 x 10 ⁻²	0,7932		
0,025	375,3	159,5	9,5 x 10 ⁻³	0,9683		
0,010	543,1	308,5	5,8 x 10 ⁻³	0,2168		
<i>Pseudo-segundo orden</i>						
m (g)	q _e exp (mg g ⁻¹)	q _e cal (mg g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	t _{1/2} (h)	v ₀ (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	R ²
0,050	184,3	185,2	6,0 x 10 ⁻³	0,9	204,1	0,9999
0,045	223,8	227,3	3,4 x 10 ⁻³	1,3	175,4	0,9999
0,035	288,1	294,1	8,0 x 10 ⁻⁴	4,3	69,0	0,9999
0,025	375,3	384,6	1,5 x 10 ⁻⁴	17,7	21,8	0,9953
0,010	543,1	555,5	1,5 x 10 ⁻⁴	12,3	45,2	0,9893
<i>Elovich</i>						
m (g)	v ₀ (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	β (g.mg ⁻¹)	t ₀ (h)	R ²		
0,050	5,7 x 10 ¹⁶	0,23	7,6 x 10 ⁻¹⁷	0,5373		
0,045	3,8 x 10 ¹¹	0,13	2,0 x 10 ⁻¹¹	0,6135		
0,035	1,1 x 10 ⁵	0,05	1,8 x 10 ⁻⁴	0,7157		
0,025	1,5 x 10 ²	0,02	0,3	0,8650		
0,010	6,9 x 10 ²	0,01	0,2	0,5259		

De forma similar, el tiempo para el que se alcanza el 50% de la capacidad de adsorción máxima, $t_{1/2}$ (h), parámetro también recogido en la Tabla 9.4, está relacionado con la constante cinética del modelo de pseudo-segundo orden a través de la siguiente expresión:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} \quad (9.2)$$

El ajuste del modelo cinético de pseudo-segundo orden a los datos experimentales genera una regresión lineal que se muestra en la Figura 9.4.

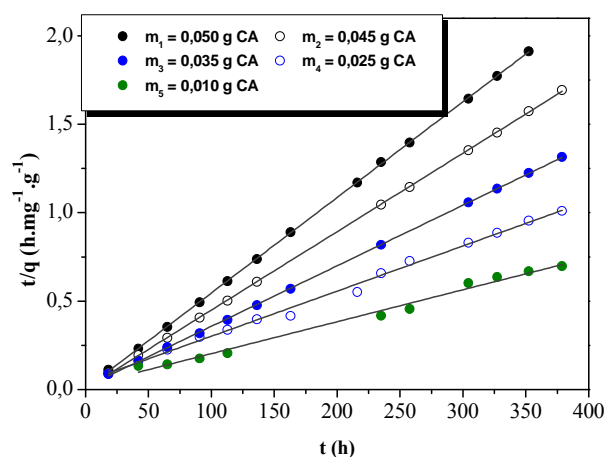


Fig. 9.4. Modelo de pseudo-segundo orden aplicado a la adsorción de flumequina sobre carbón activado F-400.

Se debe señalar que la reproducción satisfactoria de los datos experimentales por parte del modelo de pseudo-segundo orden se ha obtenido para todo el intervalo de datos. Asimismo, los valores de $q_{e\text{ cal}}$ que predice sirven como indicador de la fiabilidad del modelo para reproducir el sistema, ya que son parámetros físicos que se pueden comparar directamente con los resultados obtenidos en el laboratorio.

La adecuada reproducción de los datos experimentales por este modelo sugiere que la cinética del proceso está controlada por quimisorción, lo que implica la existencia de fuerzas de tipo covalente a través de los electrones compartidos o intercambiados entre adsorbato y adsorbente [38-39].

b. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.

Con objeto de discutir las propiedades termodinámicas y la influencia de la temperatura sobre el proceso de adsorción de la flumequina en carbón activado, se realizaron estudios de adsorción en discontinuo a diferentes temperaturas, 23, 33 y 45 °C. En las Figuras 9.5 a-b) se muestran la evolución de la concentración de flumequina con el tiempo y las isothermas de adsorción a las tres temperaturas ensayadas.

En la Figura 9.5 a) se observa que la capacidad de adsorción de flumequina muestra un rápido incremento en las primeras horas de operación conforme aumenta la temperatura, indicando la alta disponibilidad de centros de adsorción.

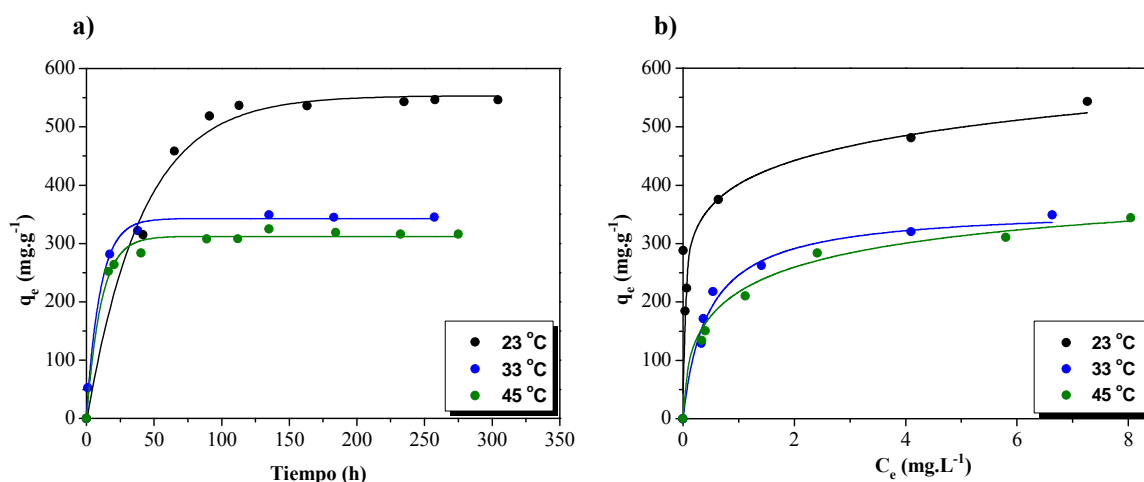


Fig. 9.5. Isotermas de adsorción de flumequina sobre carbón activado F-400 a diferentes temperaturas.

Los parámetros de ajuste al modelo de Langmuir -el mejor de los ensayados- para las temperaturas de trabajo se recogen en la Tabla 9.5.

Tabla 9.5. Parámetros del modelo de Langmuir a diferentes temperaturas.

	<i>Langmuir</i>		
	q_{sat} (mg.g^{-1})	b (L.mg^{-1})	R^2
23 °C	526,3	6,3	0,9955
33 °C	370,4	1,9	0,9962
45 °C	357,1	1,7	0,9951

En las isotermas de adsorción representadas en la Figura 9.4 b) se muestra un descenso muy significativo de la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura tan sólo 10 °C, de 23 a 33 °C, tratándose por tanto, de un proceso exotérmico. La influencia de esta variable sobre la capacidad es menos acusada al pasar de 33 a 45 °C. Resultados similares han sido publicados por Deng et al. [40] estudiando la adsorción de diuron sobre nanotubos de carbono y por Zaghoulane-Boudiaf et al. [41] en la eliminación de 2,4,5-triclorofenol sobre bentonita.

Un estudio más profundo acerca de los parámetros termodinámicos, tal como la energía libre de Gibbs (ΔG^0 , kJ.mol^{-1}), la entalpía de adsorción (ΔH^0 , kJ.mol^{-1}) y la variación de entropía (ΔS^0 , $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), va a permitir discernir la naturaleza del proceso de adsorción. Así, el cambio en la energía estándar de Gibbs,

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_C \quad (9.3)$$

siendo, K_C la constante de equilibrio del sistema, determinada para cada temperatura. Asimismo, la entalpía y entropía se evaluaron teniendo en cuenta la expresión siguiente:

$$\ln K_C = \frac{-\Delta G^0}{R \cdot T} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T} \quad (9.4)$$

donde, R ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) es la constante universal de los gases y T (K) es la temperatura de la disolución.

La constante de equilibrio, K_C , para cada temperatura, se determinó representando gráficamente $\ln(q_e/C_e)$ frente a q_e y extrapolando el valor de q_e a 0, esto es, el valor de la ordenada en el origen determina el valor de K_C . Asimismo, los valores de ΔH^0 y ΔS^0 se obtuvieron a partir de la pendiente y ordenada en el origen de la línea recta resultante de representar $\ln K_C$ frente a $1/T$. La energía libre de Gibbs, ΔG^0 , para las temperaturas ensayadas se determinó empleando la Ecuación 9.3. Estos parámetros están recogidos en la Tabla 9.6.

Tabla 9.6. Parámetros termodinámicos para la adsorción de flumequina sobre carbón activado.

T (°C)	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)
23			-25,8
33	-90,2	-221,9	-19,8
45			-20,8

El valor negativo de la variación de entalpía de adsorción confirma que el proceso de adsorción es de carácter exotérmico. Su magnitud, $-90,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, sugiere que existen algunos efectos de quimisorción, ya que queda dentro del intervalo propuesto por Deng et al. [40] para procesos de quimisorción ($80\text{-}450 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Los valores del parámetro b del modelo de Langmuir obtenidos a las temperaturas ensayadas presentan valores elevados, indicando alta afinidad del adsorbente por el adsorbato, lo que también es característico de adsorción química.

El valor negativo de la variación de entropía indica una reducción en el desorden relacionado con el movimiento de las moléculas en la interfase sólido-líquido durante el proceso de adsorción, atribuido a algún tipo de cambios estructurales en el adsorbato y adsorbente [42].

Valores negativos de ΔG^0 indican que el proceso de adsorción es espontáneo, con alta preferencia de las moléculas de flumequina por los sitios de adsorción del carbón activado, y termodinámicamente favorable. Asimismo, cuanto mayor es el valor de

ΔG^0 , más elevado es el gradiente en la interfase, conduciendo a mayores capacidades de adsorción (Tabla 9.6).

Los valores de la constante cinética de pseudo-segundo orden, k_2 , que se han calculado para las tres temperaturas ensayadas, han permitido determinar la energía de activación del proceso (E_a , kJ.mol^{-1}), según la ecuación de Arrhenius, que resulta ser $70,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Tabla 9.7). Nollet et al. [43], establecen un intervalo de valores de E_a de $5\text{-}40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para adsorción física y de $40\text{-}800 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en procesos de quimisorción, por lo que la energía de activación calculada confirma que en el proceso deben estar involucradas fuerzas de atracción de carácter químico.

Tabla 9.7. Constantes cinéticas de pseudo-segundo orden y energía de activación para la adsorción de flumequina sobre carbón activado a las temperaturas ensayadas.

T (°C)	$k_2 \times 10^{-3}$ ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	E_a (kJ.mol^{-1})
23	2,1	70,2
33	2,9	
45	14,7	

c. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción.

En la Figura 9.6 a) se muestran las isotermas de adsorción de flumequina a los diferentes valores de pH ensayados.

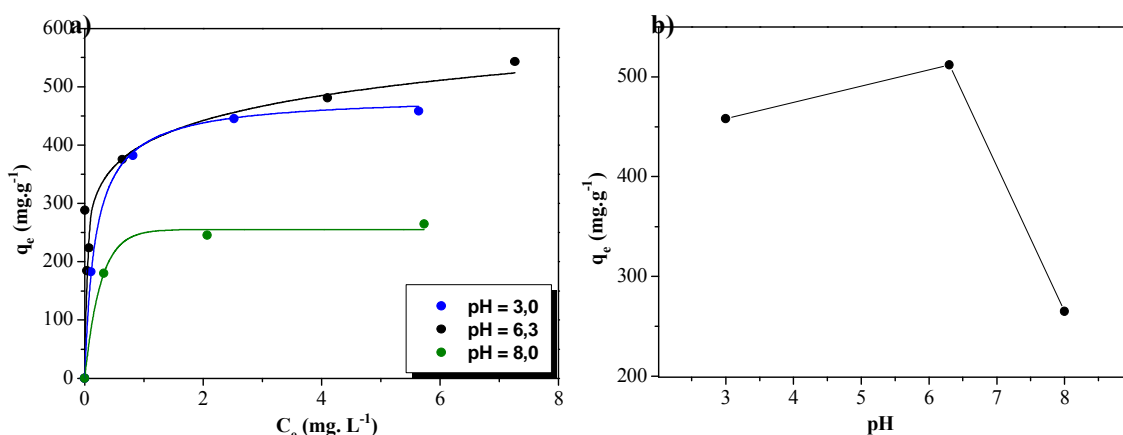


Fig. 9.6. (a) Isotermas de adsorción de flumequina sobre carbón activado a diferentes valores de pH, (b) Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de flumequina.

La capacidad de adsorción se ve drásticamente disminuida a $\text{pH} = 8$, como se aprecia también en la Figura 9.6 b), en la que se representa la variación de q_e con el pH para un valor de $C_e = 5,7 \text{ mg.L}^{-1}$. Este comportamiento se puede explicar considerando

el diagrama de especiación de la molécula, mostrado en la Figura 9.3. A pH 8, superior al pKa de la molécula -6,4-, ésta se encuentra en forma aniónica, generándose fuerzas de repulsión con la superficie carbonosa, cargada negativamente a ese valor de pH, y desfavoreciéndose la retención de flumequina.

Asimismo, la capacidad de adsorción sufre un incremento en el valor de pH próximo a la constante de disociación -pH = 6,3-, debido a la ionización del grupo carboxílico presente en la estructura de la molécula [33].

d. Mecanismo de adsorción.

En general, se puede establecer que la estructura microporosa de los carbones activados es responsable del equilibrio y la cinética de los procesos de adsorción de contaminantes orgánicos, estando condicionada por efectos estéricos.

Atendiendo a consideraciones cinéticas, varios autores proponen el empleo de la ecuación de Bangham para estudiar el mecanismo de adsorción de sistemas lentos, en los que los efectos de exclusión molecular tienen gran predominancia [36, 44]:

$$\text{Log log} \left(\frac{C_0}{C_0 - q \cdot m} \right) = \log \left(\frac{K_0 \cdot m}{2,303 \cdot V} \right) + \alpha \cdot \log t \quad (9.6)$$

siendo, α y K_0 , g^{-1} , los parámetros característicos del modelo. El gráfico de Bangham, para una dosis de adsorbente de $0,075 \text{ g.L}^{-1}$, se muestra en la Figura 9.7 a).

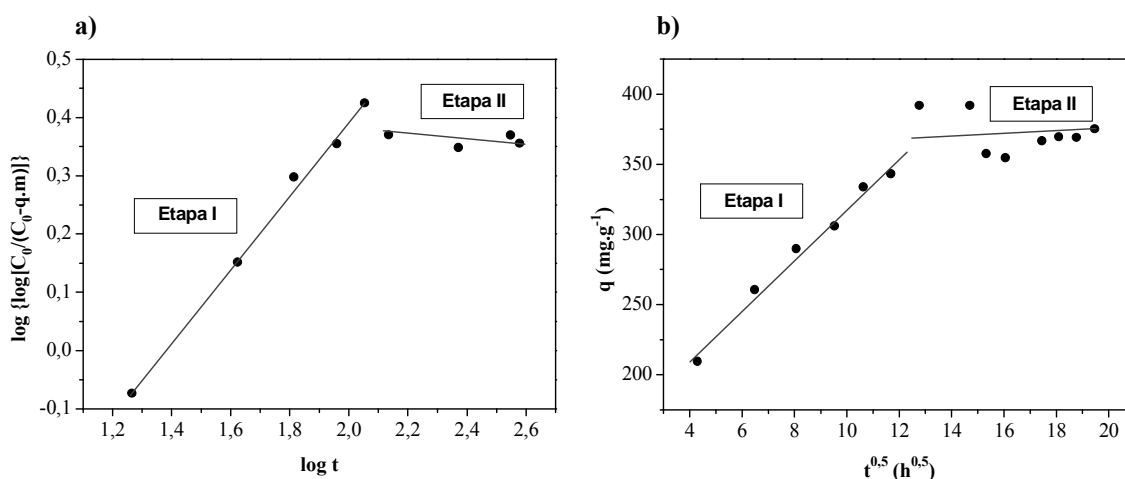


Fig. 9.7. Gráficos de (a) Bangham, (b) Weber-Morris aplicados a la adsorción de flumequina sobre carbón activado F-400.

La no-linealidad observada en el gráfico indica que la difusión en el interior del poro no es el único mecanismo cinético controlante del proceso de adsorción, existiendo una etapa previa de transporte del adsorbato a través de la capa límite que también influye en la cinética del proceso.

Esta hipótesis está en concordancia con los resultados ofrecidos por el gráfico de Weber-Morris (Fig. 9.7 b), que se emplea para investigar si los procesos de difusión en la película, difusión intra-partícula o ambos están controlando la cinética del proceso de adsorción [45]. Este modelo está descrito con mayor profundidad en el Capítulo 5. Cafeína.

El gráfico muestra no-linealidad, además de que la primera región no pasa por el origen de ordenadas, indicando que tanto la difusión en la capa límite como en el interior del poro controlan la cinética del proceso de adsorción de flumequina.

2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo.

Se ha investigado la adsorción de flumequina en lechos de adsorción de carbón activado F-400, modificando las condiciones de operación: concentración inicial de flumequina, caudal volumétrico y masa de adsorbente, para analizar su influencia sobre los tiempos de rotura y saturación y sobre la dinámica de la columna de adsorción. Las condiciones empleadas en cada uno de los ensayos se detallan en la Tabla 9.7.

Tabla 9.7. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción de flumequina en lecho fijo.

	Masa adsorbente (g)	Concentración inicial (mg L ⁻¹)	Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)
<i>Variación concentración inicial</i>	0,6	1,2	3,0
	0,6	2,7	3,0
<i>Variación caudal volumétrico</i>	0,6	1,0	1,0
	0,6	1,0	2,0
	0,6	1,0	3,0
<i>Variación masa de adsorbente (*)</i>	0,4	1,0	2,0
	0,6	1,0	2,0
	0,8	1,0	2,0

(*) Las masas de adsorbente referidas, 0,4, 0,6 y 0,8 g, corresponden a longitudes de lecho de 4,0, 6,0 y 8,0 cm, respectivamente.

Las curvas de rotura resultantes se muestran en las Figuras 9.8 a-c), observándose que, en general, muestran un perfil en forma sigmoidea, característico de contaminantes orgánicos de bajo peso molecular y estructura no ramificada/lineal.

Hay que señalar que en todos los casos se obtienen curvas de pendiente poco pronunciada, no alcanzándose en ninguno de los experimentos la saturación total del lecho. La influencia de las diferentes variables sigue pautas similares a las discutidas para los otros compuestos estudiados.

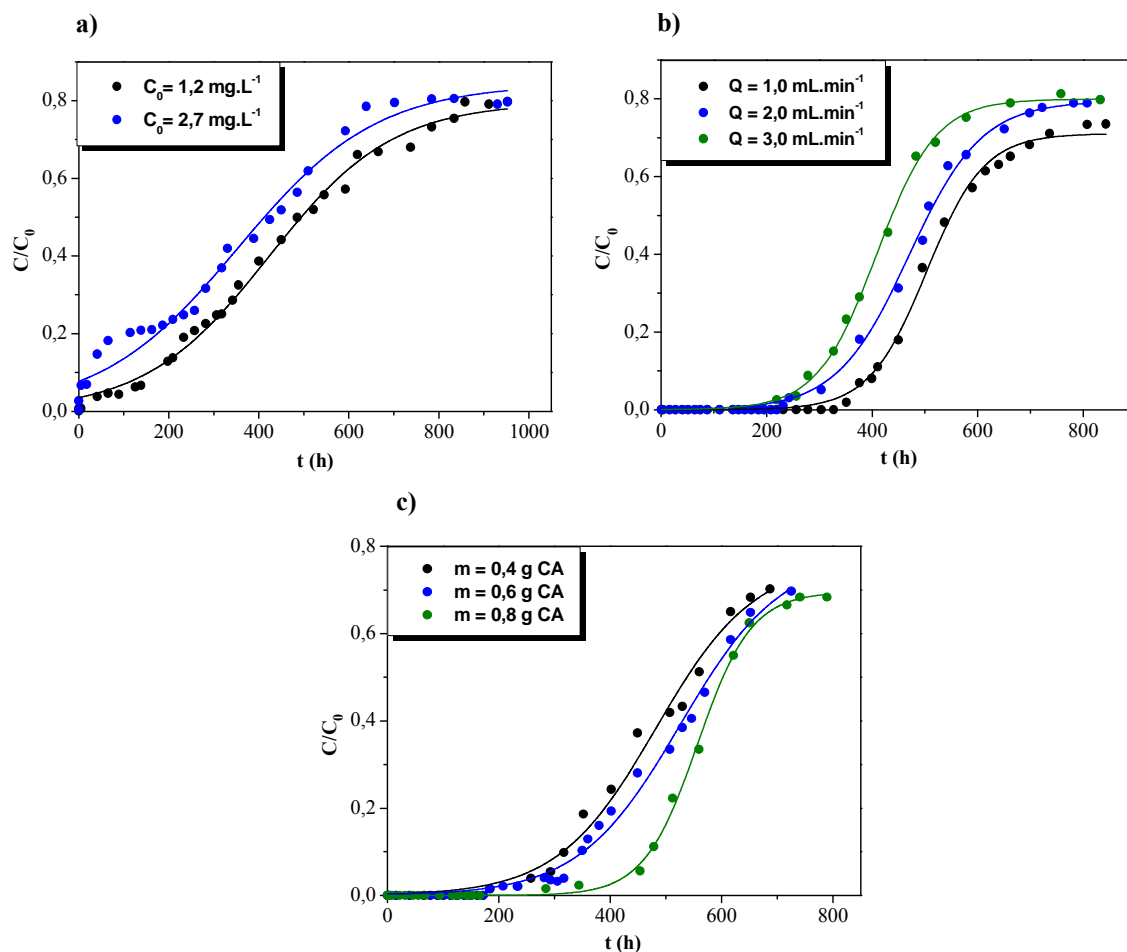


Fig. 9.8. Curvas de rotura de la adsorción de flumequina sobre carbón activado granular F-400 a (a) diferentes concentraciones iniciales de flumequina ($m = 0,6 \text{ g}$, $Q = 3,0 \text{ mL.min}^{-1}$), (b) diferentes caudales volumétricos ($m = 0,6 \text{ g}$, $C_0 = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$), (c) diferentes masas de adsorbente ($C_0 = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q = 2,0 \text{ mL.min}^{-1}$).

Asimismo, los parámetros de adsorción determinados: capacidades de adsorción a tiempos de saturación y rotura, longitud de la zona de transferencia de materia, fracción de lecho utilizado y porcentaje de flumequina eliminada en el lecho se encuentran recogidos en la Tabla 9.8.

Se observa que un aumento en el caudal volumétrico tiene un efecto positivo sobre la capacidad de adsorción a rotura en el lecho, aumentando este valor, debido a que la capa límite se ve disminuida, reduciéndose entonces la resistencia a la transferencia de materia en este paso [46].

En general, las capacidades de adsorción a saturación son significativamente inferiores a los obtenidos en modo discontinuo; este comportamiento se puede encontrar habitualmente en los procesos de adsorción en lecho fijo, debido a que no se alcanza un verdadero equilibrio en el lecho [47].

Tabla 9.8. Parámetros de adsorción de flumequina en lecho fijo sobre carbón activado.

<i>Parámetro</i>	Masa adsorbente (g)			Concentración inicial (mg.L ⁻¹)		Caudal volumétrico (mL.min ⁻¹)		
	0,4	0,6	0,8	1,2	2,7	1,0	2,0	3,0
<i>q_r</i> (mg.g ⁻¹)	60,7	44,1	45,6	27,8	2,7	26,8	47,3	62,3
<i>q_s</i> (mg.g ⁻¹)	95,8	68,3	56,3	123,5	207,8	37,9	74,2	98,1
<i>ZTM</i> (cm)	1,47	2,13	1,53	4,65	5,92	1,75	2,17	2,19
<i>FLU</i> (adim.)	0,63	0,65	0,81	0,23	0,01	0,71	0,64	0,63
<i>Y</i> (%)	46,45	45,88	47,60	36,01	26,92	44,94	45,93	39,29

Tabla 9.9. Parámetros del modelo de Thomas para la adsorción de flumequina sobre carbón activado.

<i>m</i> (g)	<i>C</i> ₀ (mg.L ⁻¹)	<i>Q</i> (mL.min ⁻¹)	<i>K_T</i> (L.h ⁻¹ .mg ⁻¹)	<i>q_{exp}</i> (mg.g ⁻¹)	<i>q_{0 cal}</i> (mg.g ⁻¹)	SE	MPSD
0,4	1,0	2,0	0,009	95,8	166,0	13,0	92,9
0,6	1,0	2,0	0,009	68,3	117,4	8,4	95,5
0,8	1,0	2,0	0,01	56,3	96,0	7,6	88,3
0,6	1,0	1,0	0,009	37,9	59,8	3,6	97,7
0,6	1,0	2,0	0,009	74,2	106,9	5,8	1653,7
0,6	1,0	3,0	0,01	98,1	138,6	7,4	73,3
0,6	1,2	3,0	0,004	123,5	193,3	12,3	1097,6
0,6	2,7	3,0	0,002	207,8	357,1	27,7	541,5

El modelado de los datos experimentales de las curvas de rotura se realizó empleando la ecuación de Thomas. Los parámetros característicos del modelo, así como la estimación del error por el método estándar (SE) y la desviación estándar de Marquardt (MPSD) se recogen en la Tabla 9.9.

Se observa que el incremento en el caudal volumétrico produce un ligero aumento en la constante cinética, K_T , calculada por el modelo de Thomas. Asimismo, la predicción de las capacidades de adsorción es aceptable.

2.1.3. Estudios de desorción.

Con objeto de estudiar la viabilidad de la regeneración del adsorbente, se realizaron estudios de desorción a partir de un lecho saturado con flumequina, llevando a cabo dos ciclos de desorción, seguidos de sus correspondientes etapas de adsorción. En este caso, teniendo en cuenta las isotermas de adsorción obtenidas a diferentes valores de pH, y observando que las condiciones de pH básico reducen significativamente la capacidad de adsorción del sistema, se llevó a cabo la regeneración del lecho haciendo pasar una disolución saturada de $\text{NaOH}_{(s)}$ en contracorriente a la dirección de flujo en el que se realiza el ciclo de adsorción. Previo a cada nuevo ciclo de adsorción, se lavó el lecho con agua ultrapura hasta conseguir un pH aproximadamente neutro a la salida del lecho, de modo que las condiciones de pH de cada ciclo de adsorción fueran homogéneas.

Las curvas de elución, que se muestran en la Figura 9.9 a), exhiben una forma asimétrica, con una pendiente inicial muy pronunciada seguida de un descenso progresivo en la concentración de flumequina. La forma y altura del pico principal de dichas curvas depende fundamentalmente de las condiciones de regeneración y de la naturaleza del sistema adsorbato-adsorbente. Las curvas de rotura de los tres ciclos de adsorción realizados se muestran en la Figura 9.9 b).

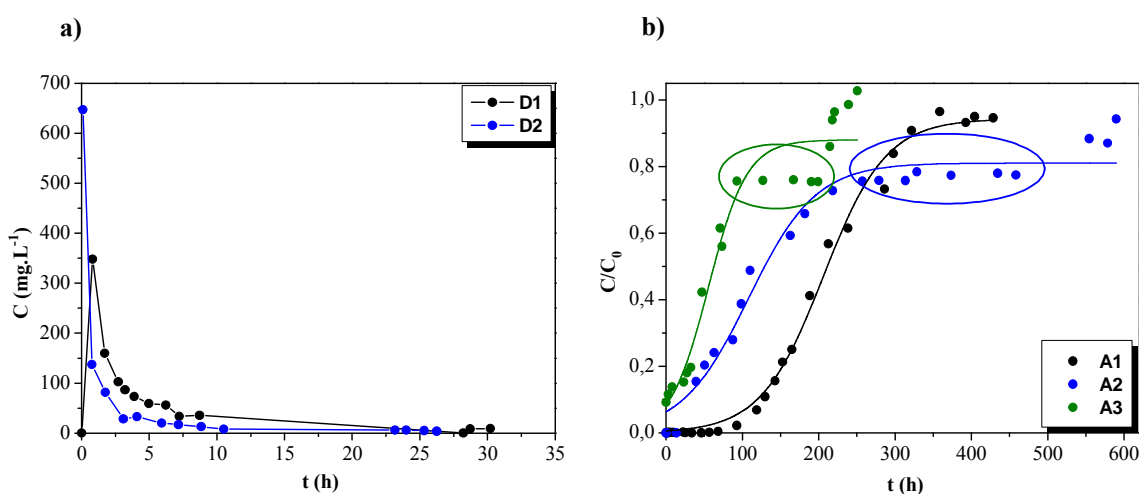


Fig. 9.9. (a) Curvas de elución, (b) Curvas de rotura de flumequina sobre carbón activado ($C_0 = 15,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q = 2,0 \text{ mL.min}^{-1}$, $m = 0,8 \text{ g}$).

La eficiencia de elución del proceso se calcula a partir de la integración de las curvas de elución. El área debajo de la curva está relacionada con el caudal volumétrico y permite calcular la masa de flumequina desorbida en el proceso, m_d (mg):

$$m_d = Q \cdot \int C_e \cdot dt \quad (9.7)$$

Asimismo, la relación entre la masa desorbida de flumequina, m_d , y la masa adsorbida, m_{ads} , se conoce como eficiencia de elución o eficiencia de desorción del proceso, E (%):

$$E(\%) = \frac{m_d}{m_{ads}} \cdot 100 \quad (9.8)$$

A partir de las curvas de elución, también se han determinado la máxima concentración de salida de flumequina, C_p (mg.L⁻¹) y el tiempo al que se produce ésta, t_p (h). El factor de concentración del proceso de adsorción, FC , es la relación entre la máxima concentración a la salida del lecho y la concentración inicial de flumequina:

$$FC = \frac{C_p}{C_0} \quad (9.9)$$

A partir de las curvas de elución se han determinado los parámetros mencionados, cuyos valores se muestran en la Tabla 9.10.

Tabla 9.10. Parámetros de regeneración de los ciclos de adsorción-desorción en la eliminación de flumequina sobre carbón activado.

	E (%)	t_p (h)	C_p (mg/L)	FC
D1	40,5	0,8	348,3	23,2
D2	15,8	0,1	647,0	43,1

En las curvas de rotura obtenidas en los ciclos de adsorción A2 y A3 se observan “valles”, lográndose después la saturación total del lecho. Este efecto se atribuye al efecto competitivo que los iones Na^+ y OH^- presentes en la disolución regenerante ejercen sobre los sitios de adsorción. Asimismo, la regeneración conseguida no es completa, obteniéndose una eficiencia de desorción máxima, en el primer ciclo, del 40,5%.

Se ha propuesto en la literatura que a bajas concentraciones de adsorbato, los fármacos tienden a ocupar de forma preferente los sitios de adsorción de alta energía,

resultando en mayores interacciones energéticas, lo que indica que la molécula va a presentar más resistencia a ser desorbida [48].

Asimismo, la evaluación termodinámica que se ha realizado indica que la adsorción de flumequina sobre carbón activado es un proceso de quimisorción, estando involucrados elevados valores de energía de activación. Las moléculas quimisorbidas forman una capa sobre la superficie del poro, de modo que energéticamente no cabe la posibilidad de que éstas puedan moverse libremente de un sitio de adsorción a otro [49]. Está establecido que los procesos de quimisorción dependen del área específica disponible, incrementándose la energía de interacción conforme lo hace el área superficial; este es el caso de los materiales microporosos, en los que generalmente las moléculas adsorbidas se encuentran unidas a la superficie del poro mediante enlaces covalentes [50].

El parámetro R_L de la ecuación de Langmuir toma en este caso un valor de 0,01, indicando que el proceso de adsorción está muy cercano a la irreversibilidad. Esta hipótesis concuerda con el efecto de llenado de poro, que se ha establecido como mecanismo de adsorción predominante en este proceso, y que es indicativo de la fortaleza de las interacciones existentes entre adsorbato y adsorbente.

Bui et al. [50] reportaron valores de eficiencia de desorción de entre 20 y 40% en la adsorción de carbamazepina, ácido clofibrico, diclofenaco, ibuprofeno y ketoprofeno sobre sílice SBA-15, asumiendo que se producen fuertes interacciones entre estos compuestos farmacéuticos y la superficie del adsorbente. Asimismo, Ji et al. [51] han obtenido elevados índices de histéresis en la adsorción de 17α -etinilestradiol, bisfenol A y oxitetraciclina sobre nanotubos de carbono.

3. Conclusiones.

A continuación, se detallan las conclusiones más relevantes de los resultados presentados en este Capítulo:

- La isoterma de adsorción se clasifica como subtipo H-3, indicando alta afinidad entre adsorbato y adsorbente y no completándose la monocapa. El grupo carboxílico de la molécula juega un papel fundamental en el mecanismo de adsorción. También está condicionado éste por la especiación de la flumequina y por el tamaño molecular de la misma -mecanismo de llenado de poro-.

- El modelo de Langmuir es el que mejor ajusta los datos experimentales de la isoterma de adsorción, tomando el parámetro R_L un valor de 0,01 -proceso cercano a la irreversibilidad-.
- Los datos cinéticos fueron adecuadamente reproducidos por el modelo de pseudo-segundo orden, generándose una regresión lineal formada por dos secciones, indicativo de que tiene lugar quimisorción.
- La capacidad de adsorción de flumequina disminuye con el aumento de la temperatura, indicando que se trata de un proceso exotérmico, confirmado por el valor negativo de ΔH^0 . La hipótesis de que se trata de un proceso de quimisorción se corrobora a través de los valores obtenidos de ΔH^0 , ΔG^0 y de energía de activación.
- La capacidad de adsorción sobre carbón activado F-400 se ve drásticamente reducida a pH 8, debido a las fuerzas de repulsión generadas entre el adsorbato -que se encuentra en forma aniónica- y la superficie negativa del adsorbente.
- Los modelos de Bangham y Weber-Morris muestran no-linealidad, siendo indicativo de que tanto la etapa de difusión en la capa límite como la de difusión en el interior del poro son mecanismos controlantes de la velocidad del proceso de adsorción.
- Las curvas de rotura obtenidas en la adsorción dinámica de flumequina sobre carbón activado presentan perfil en forma de S, característico de compuestos de bajo peso molecular y de estructura no lineal.
- Teniendo en cuenta el descenso en la capacidad de adsorción observado a pH básico, se realizó la desorción del lecho saturado de flumequina empleando una disolución saturada de $\text{NaOH}_{(s)}$. Se obtuvo una eficiencia de desorción máxima del 40,5%, indicando que no se logró la regeneración completa del lecho. Los estudios termodinámicos del proceso de adsorción demostraron que se está produciendo quimisorción, formándose una capa de moléculas quimisorbidas sobre la superficie del poro que no son energéticamente libres de moverse de un sitio activo a otro, lo que dificulta la reversibilidad del proceso.

4. Bibliografía.

[1] A. Bryskier, J. Chantot, "Classification and structure-activity relationships of fluoroquinolones", *Drugs* 49 (1995) 16-28.

- [2] S. Garcia-Segura, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, E. Brillas, "Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes", *Water Res.* 46 (2012) 2067-2076.
- [3] J. Tolls, "Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review", *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3397-3406.
- [4] P.K. Hansen, B.T. Lunestad, O.B. Samuelsen, "Effects of oxytetracycline, oxolinic acid, and flumequine on bacteria in an artificial marine fish farm sediment", *Can. J. Microbiol.* 39 (1992) 1307-1312.
- [5] H. Hektoen, J.A. Berge, V. Hormazabal, M. Yndestad, "Persistence of antibacterial agents in marine sediments", *Aquaculture* 133 (1995) 175-184.
- [6] T. Schwartz, H. Volkmann, S. Kirchen, W. Kohnen, K. Schon-Holz, B. Jansen, U. Obst, "Real-time PCR detection of *Pseudomonas aeruginosa* in clinical and municipal wastewater and genotyping of the ciprofloxacin-resistant isolates", *FEMS Microbiol. Ecol.* 57 (2006) 158-167.
- [7] M.J. Gómez, M.J. Martínez Bueno, S. Lacorte, A.R. Fernández-Alba, A. Agüera, "Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast", *Chemosphere* 66 (2007) 993-1002.
- [8] J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, "Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain)", *Environ. Int.* 33 (2007) 596-601.
- [9] N.M. Vieno, H. Harkki, T. Tuhkanen, L. Kronberg, "Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant", *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5077-5084.
- [10] F. Tamtam, F. Mercier, B. Le Bot, J. Eurin, Q.T. Dinh, M. Clément, M. Chevreuil, "Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions", *Sci. Total Environ.* 393 (2008) 84-95.
- [11] M.D. Prat, D. Ramil, R. Compañó, J.A. Hernández-Arteseros, M. Granados, "Determination of flumequine and oxolinic acid in sediments and soils by microwave-assisted extraction and liquid chromatography -fluorescence", *Anal. Chim. Acta* 567 (2006) 229-235.

- [12] G.M. Lalumera, D. Calamari, P. Galli, S. Castiglioni, G. Crosa, R. Fanelli, "Preliminary investigation on the environmental occurrence and effects of antibiotics used in aquaculture in Italy", *Chemosphere* 54 (2004) 661-668.
- [13] J. Beausse, "Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances", *Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 10-11.
- [14] M.J. Martínez-Bueno, M.D. Hernando, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, "Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS", *Talanta* 77 (2009) 1518-1527.
- [15] B. Halling-Sorensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lützhof, S.E. Jorgensen, "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review", *Chemosphere* 36 (1998) 357-393.
- [16] A. Cascone, C. Forni, L. Migliore, "Flumequine uptake and the aquatic duckweed, *Lemna minor L.*", *Water Air Soil Poll.* 156 (2004) 241-249.
- [17] C.T. Chiou, "Reactions and Movement of organic chemicals in soils", Eds. B.L. Sawhney, K. Brown. Soil Science Society of America: Madison, WI 1989, 1-30.
- [18] J. Nieto, J. Freer, D. Contreras, R.J. Candal, E.E. Sileo, H.D. Mansilla, "Photocatalyzed degradation of flumequine by doped TiO₂ and simulated solar light", *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 45-50.
- [19] N. Miranda-García, S. Suárez, B. Sánchez, J.M. Coronado, S. Malato, M.I. Maldonado, "Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant", *Appl. Catal. B-Environ.* 103 (2011) 294-301.
- [20] R. Palominos, J. Freer, M.A. Mondaca, H.D. Mansilla, "Evidence for the hole participation during photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine", *J. Photochem. Photobiol. A* 193 (2008) 139-145.
- [21] N. Klammerth, S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, A. Fernández-Alba, "Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents", *Catal. Today* 161 (2011) 241-246.
- [22] I.A. Balcioglu, M. Ökter, "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes", *Chemosphere* 50 (2003) 85-95.

[23] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer, "Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes", *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 253-260.

[24] J.D. Méndez-Díaz, G. Prados-Joya, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, M. Sánchez-Polo, M.A. Ferro-García, N.A. Medellín-Castillo, "Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase", *J. Colloid. Interf. Sci.* 345 (2010) 481-490.

[25] S.H. Kim, H.K. Shon, H.H. Ngo, "Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon", *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010) 344-349.

[26] E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, "Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics", *Water Res.* 43 (2009) 2419-2430.

[27] W.-R. Chen, C.-H. Huang, "Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide", *Chemosphere* 79 (2010) 779-785.

[28] H. Zhang, C.-H. Huang, "Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite", *Chemosphere* 66 (2007) 1502-1512.

[29] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, "Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids", *J. Chem. Soc.* (1960) 3973-3993.

[30] D.J. Gulin, C. Sirtori, A. Agüera, S. Malato, R.L.A. Haiduke, E.L. de Sá, "Estrutura Eletrônica e Reatividade da Flumequina in XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica", 2007.

[31] C. Gu, K.G. Karthikeyan, "Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides", *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9166-9173.

[32] A. Nowara, J. Burhenne, M. Spiteller, "Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals", *J. Agr. Food Chem.* 45 (1997) 1459-1463.

[33] O. Lorphensri, J. Intravijit, D.A. Sabatini, T.C.G. Kibbey, K. Osathaphan, C. Saiwan, "Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynylestradiol, nalidixic acid, and

norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium”, *Water Res.* 40 (2006) 1481-1491.

[34] P. Pendleton, S.H. Wong, R. Schumann, G. Levay, R. Denoyel, J. Rouquerol, “Properties of activated carbon controlling 2-methylisoborneol adsorption”, *Carbon* 35 (1997) 1141-1149.

[35] H.F. Ayyildiz, M. Topkafa, F. Arslan, F. Durmaz, S. Kucukkolbasi, I. Tarhan, H. Kara, “Removal and preconcentration of cobalt ions from aqueous media using ImHA packed columns by on-line SPE system”, *Water Air Soil Poll.* 223 (2012) 3817-3830.

[36] Y.S. Ho, G. McKay, “Sorption of dye from aqueous solution by peat”, *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115-124.

[37] Y.S. Ho, “Review of second-order models for adsorption systems”, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 681-689.

[38] M.I. Muñoz, A.J. Aller, “Chemical modification of coal fly ash for the retention of low levels of lead from aqueous solutions”, *Fuel* 102 (2012) 135-144.

[39] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, “Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan”, *Water Res.* 35 (2001) 613–618.

[40] J. Deng, Y. Shao, N. Gao, Y. Deng, C. Tan, S. Zhou, X. Hu, “Multiwalled nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution”, *Chem. Eng. J.* 193-194 (2012) 339–347.

[41] H. Zaghoulane-Boudiaf, M. Boutahala, “Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies”, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 120–126.

[42] F. Yu, J. Ma, Y.Q. Wu, “Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions”, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1730–1739.

[43] F. Yu, Y. Wu, X.Li, J. Ma, “Kinetics and thermodynamics studies of toluene, ethylbenzene and m-xylene adsorption from aqueous solutions onto KOH-Activated multiwalled carbon nanotubes”, *J. Agr. Food Chem.* 60 (2012) 12245–12253.

[44] C.-H. Wu, “Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics”, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 93–100.

- [45] H. Nollet, M. Roels, P. Lutgen, P. van der Meeren, W. Verstraete, "Removal of PCBs from wastewater using fly ash", *Chemosphere* 53 (2003) 655–665.
- [46] E.M. Gutman, "Empiricism or self-consistent theory in chemical kinetics?", *J. Alloy. Compd.* 434-435 (2007) 779–782.
- [47] H. Eyring, "The activated complex in chemical reactions", *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 9.
- [48] V.K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, A. Nayak, "Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire", *Water Res.* 45 (2011) 4047–4055.
- [49] A.S. Özcan, A. Özcan, "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite", *J. Colloid Interf. Sci.* 276 (2004) 39–46.
- [50] S. Gupta, B.V. Babu, "Modeling, simulation and experimental validation for continuous Cr(VI) removal from aqueous solutions using sawdust as an adsorbent", *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 5633–5640.
- [51] W.J. Weber, Jr., "Physicochemical processes for water quality control", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1972, 375–392.
- [52] W. Zhang, Y. Ding, S.A. Boyd, B.J. Teppen, H. Li, "Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays", *Chemosphere* 81 (2010) 954–960.
- [53] P. Somasundaran, S.C. Mehta, X. Yu, S. Krishnakumar, "Handbook of Surface and Colloid Chemistry", 3^o Ed., CRC Press, 2008.
- [54] T.X. Bui, H. Choi, "Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15", *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 602–608.
- [55] L. Ji, Y. Shao, Z. Xu, S. Zheng, D. Zhu, "Adsorption of monoaromatic compounds and pharmaceutical antibiotics on carbon nanotubes activated by KOH etching", *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6429–6436.

10. Isoproturon



1. Introducción.

El **isoproturon**, [3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetil-urea], es un herbicida que pertenece al grupo de las ureas sustituidas, como el diuron; su nombre deriva de que los átomos de hidrógeno localizados en el grupo urea están sustituidos por varios grupos funcionales. Esta clase de pesticidas presenta el mismo modo de acción bioquímica que las triazinas, inhibiendo la fotosíntesis. Se trata de uno de los grupos de pesticidas más habitualmente empleados en Europa para prevenir el crecimiento de malas hierbas en diversos tipos de cultivos, como trigo y cebada [1].

Las condiciones ambientales en que este herbicida se aplica favorecen una lenta degradación en los suelos y, por tanto, un incremento en sus posibilidades de lixiviación y contaminación de acuíferos subyacentes, así como de arrastre por escorrentía hacia cursos de agua superficiales. Confirma esta hipótesis el hallazgo de residuos de isoproturon en aguas subterráneas y superficiales de varios países europeos en concentraciones del orden de $\mu\text{g.L}^{-1}$ [2-4].

El isoproturon, considerado como un compuesto altamente hidrófobo, poco soluble en agua (Tabla 10.1), puede sufrir hidrólisis tanto a valores bajos como altos de pH, así como procesos de foto-transformación y biodegradación, generándose subproductos que pueden llegar a ser más tóxicos que el compuesto original [5-6]. Este compuesto posee en su estructura un grupo carbonilo de carácter polar al que puede deberse la mayor facilidad para ser degradado mediante reacciones de foto-descomposición. Los compuestos intermedios que se generan en la hidrólisis del isoproturon, ácido fenilcarbámico y 4-isopropil-anilina, pueden ser más refractarios que el propio compuesto de partida [5].

Como ocurre en el caso de las triazinas, se espera que las ureas sustituidas presenten alto grado de toxicidad sobre los organismos fotosintéticos, debido a la especificidad de su modo de acción. De acuerdo a la clasificación establecida por la Organización Mundial de la Salud en 2004 [7], el isoproturon puede clasificarse como ligeramente peligroso (Clase III), presentando un valor de LD_{50} de 1800 mg.kg^{-1} .

El extensivo uso de pesticidas sintéticos ha originado graves problemas de contaminación medioambiental, redundando en posibles efectos negativos sobre los ecosistemas y la salud humana. En la Directiva 98/83/EC de la Unión Europea (1998), se establecieron los niveles máximos permisibles de concentración de pesticidas en aguas de consumo: $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ para los pesticidas de forma individual, y $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ como concentración global. Además, en 2001, la Directiva Marco del Agua, 2000/60/CE, publica la lista de sustancias consideradas como prioritarias, entre las que se encuentran los pesticidas atrazina, simazina, diuron, isoproturon, heptachlor, aldrin, dieldrin, lindane y chlorpyrifos [8].

Tabla 10.1. Propiedades físico-químicas del isoproturon.

Masa molar (g.mol ⁻¹)	Log K _{ow}	pK _a	Solub. (mg.L ⁻¹)	Tamaño (nm)	Vol. molar (Å ³)	Polarizabilidad (Å ³)
206,3	2,87 [9]	n.a.	65	0,21 x 1,02 x 1,10 [10]	715,02 [11]	24,23 [11]

2. Adsorción de isoproturon.

Entre las alternativas para su eliminación de las aguas residuales, se ha estudiado la degradación de isoproturon mediante degradación foto-catalítica [12]. Asimismo, en bibliografía está documentado el estudio de la adsorción de isoproturon con el fin de cumplir los límites de vertido establecidos legalmente, y que las estaciones depuradoras convencionales no consiguen alcanzar. Así, se ha propuesto la combinación de tecnologías de adsorción, coagulación y ultrafiltración en la eliminación de contaminantes emergentes, entre los que se encuentra el isoproturon [13] o el empleo de bio-adsorbentes [14-15].

2.1. Carbón activado granular F-400.

En este caso se ha investigado la eliminación de isoproturon mediante adsorción empleando un carbón activado comercial F-400, en forma granular.

2.1.1. Equilibrio de adsorción.

Se ha llevado a cabo el estudio del equilibrio de adsorción de isoproturon sobre carbón activado F-400, determinándose el tiempo de equilibrio del sistema y la isoterma de adsorción. En cuanto a las condiciones de trabajo, se ha empleado una disolución de isoproturon de concentración $C_0 = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, en agua ultrapura, poniendo en contacto 1,0 L de la misma con diferentes masas de carbón, bajo agitación controlada.

En la Figura 10.1 a) se representa la cantidad adsorbida frente al tiempo empleando una masa de adsorbente de 0,01 g para determinar el tiempo de equilibrio. El tiempo de equilibrio estimado para este sistema fue de 325 horas. Van Beinum et al. determinaron un tiempo de equilibrio similar en la adsorción de isoproturon sobre lignina [16].

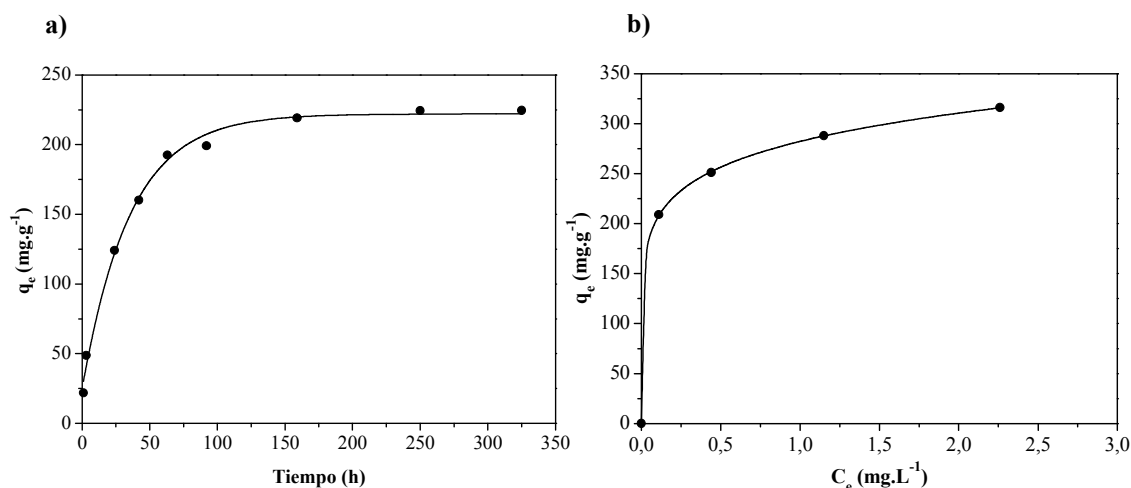


Fig. 10.1. (a) Determinación del tiempo de equilibrio, (b) Isotherma de adsorción de isoproturon sobre carbón activado granular F-400 a 30° C.

En la Figura 10.1 b) se muestra la isoterma de adsorción de isoproturon sobre carbón activado F-400, que puede clasificarse como tipo L2, según la clasificación de Giles [17], obteniéndose en el intervalo estudiado una capacidad de adsorción máxima de 316 mg.g⁻¹. Se observa que en este caso no se ha formado completamente la monocapa de saturación, igual que sucedía con la molécula de diclofenaco, presentando ambas isotermas formas y capacidades máximas muy similares.

El isoproturon es una molécula de carácter altamente hidrófobo $-\log K_{ow} = 2,87$ - y muy poco soluble en agua, lo que le confiere alta afinidad por ser adsorbida sobre un material de naturaleza parcialmente hidrófoba, como el carbón F-400, formándose interacciones hidrófobas y enlaces de van der Waals [18]. Esto explica la elevada capacidad de adsorción obtenida experimentalmente. Asimismo, el principal mecanismo impulsor va a ser las fuerzas de dispersión originadas entre los electrones π en la estructura del pesticida y los electrones π de la superficie carbonosa. La presencia de un anillo aromático en la estructura del isoproturon aumenta la posibilidad de que se produzcan estas interacciones debidas a la deslocalización de la nube electrónica sobre el anillo aromático [19].

Teniendo en cuenta las dimensiones moleculares del isoproturon y el tamaño medio de poro del carbón F-400, la molécula deberá orientarse en forma vertical para acceder a la estructura microporosa del adsorbente, estando, en este caso, favorecido el proceso de adsorción por el mecanismo de llenado de poro [20]. De lo contrario, tendrá lugar una difusión lenta en el interior de los microporos del adsorbente, no alcanzándose la saturación total de la monocapa. En este aspecto influye también la morfología más o menos plana de la molécula [21].

El análisis de los datos experimentales se ha llevado a cabo empleando los modelos de Langmuir y Freundlich, cuyos parámetros característicos se recogen en la Tabla 10.2. En ambos casos se obtiene un ajuste satisfactorio, ligeramente mejor para la ecuación de Freundlich.

Tabla 10.2. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción.

<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
q_{sat} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F (L.g ⁻¹)	n_F	R^2
307,0	17,2	0,9838	282,2	7,3	0,9997

El valor de n_F se encuentra situado en el intervalo entre 1 y 10, indicando que el proceso de adsorción de isoproturon sobre carbón activado F-400 es favorable. Asimismo, el parámetro $1/n_F$ se conoce como factor de heterogeneidad, estando su valor comprendido entre 0 y 1; cuando más heterogénea es la superficie carbonosa, más cercano a 0 es el valor de este parámetro. En nuestro caso, $1/n_F$ toma un valor de 0,14, indicando alto grado de heterogeneidad de la superficie del material [19].

2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo.

Se ha evaluado la influencia de las condiciones de operación: concentración inicial de isoproturon, caudal volumétrico y masa de adsorbente sobre la forma de las curvas de rotura de isoproturon sobre carbón activado F-400. Las variables de operación empleadas se detallan en la Tabla 10.3.

Tabla 10.3. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción de isoproturon en lecho fijo.

	Masa adsorbente (g)	Concentración inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)
<i>Variación concentración inicial</i>	0,2	20,0	1,5
	0,2	120,0	1,5
<i>Variación caudal volumétrico</i>	0,2	100,0	2,0
	0,2	100,0	3,0
<i>Variación masa de adsorbente (*)</i>	0,1	200,0	1,5
	0,2	200,0	1,5
	0,3	200,0	1,5

(*) Las masas de adsorbente referidas, 0,1, 0,2 y 0,3 g, corresponden a longitudes de lecho de 1,0, 2,0 y 3,0 cm, respectivamente.

En las Figuras 10.2 a-c) se muestran las curvas de rotura para las diferentes condiciones de operación ensayadas en los experimentos de adsorción. En general, las curvas presentan un perfil tendido, característico de procesos de adsorción en los que existe una predominancia de la resistencia difusional, probablemente debida a la orientación de la molécula. Además, las bajas concentraciones de adsorbato empleadas -de 20,0 y 120,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ - originan un menor gradiente de concentración, que va a provocar el descenso en la pendiente de las curvas de rotura.

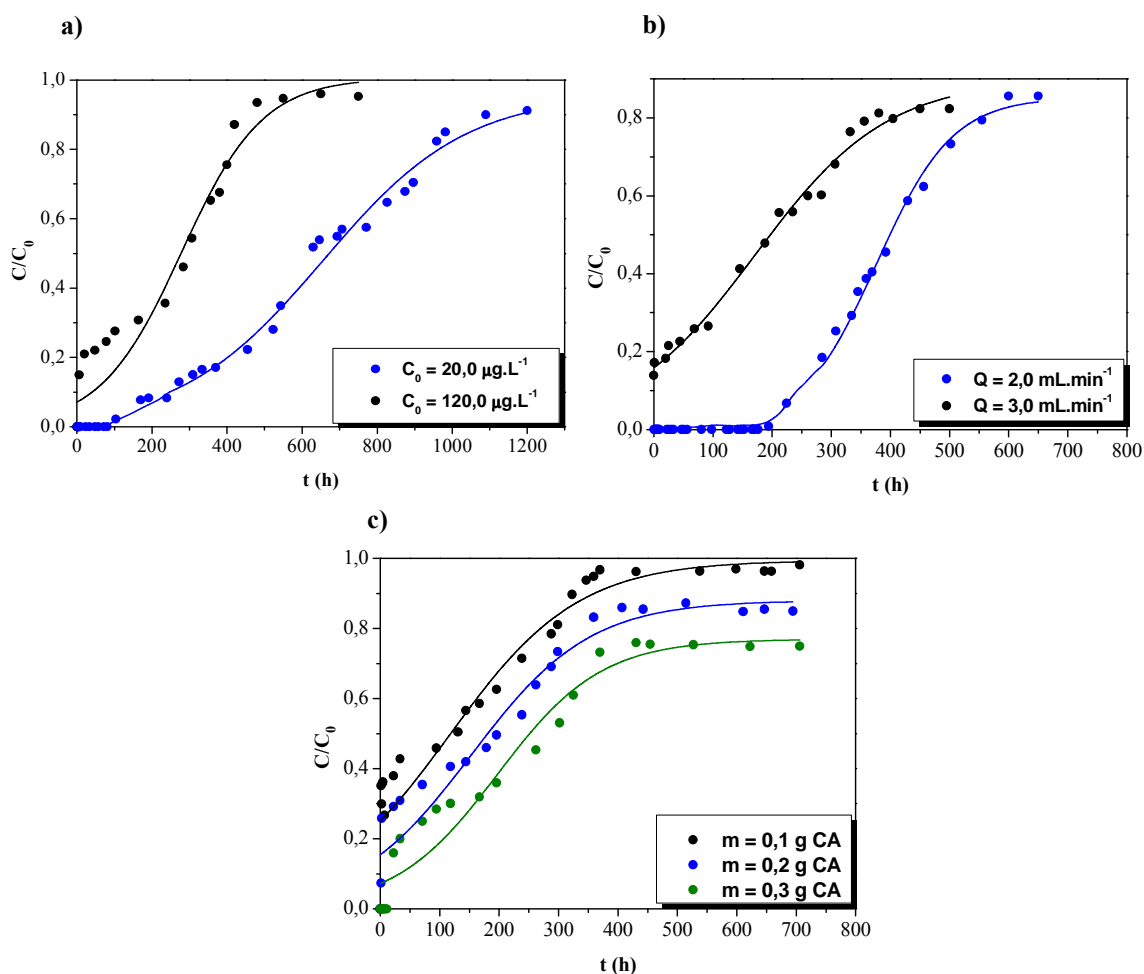


Fig. 10.2. Curvas de rotura de la adsorción de isoproturon sobre carbón activado granular F-400 a (a) diferentes concentraciones iniciales de isoproturon ($m = 0,2$ g, $Q = 1,5$ mL.min $^{-1}$), (b) diferentes caudales volumétricos ($m = 0,2$ g, $C_0 = 100,0$ $\mu\text{g.L}^{-1}$), (c) diferentes masas de adsorbente ($C_0 = 200,0$ $\mu\text{g.L}^{-1}$, $Q = 1,5$ mL.min $^{-1}$).

La variación de la concentración inicial de isoproturon (Fig. 10.2 a), se ha ensayado con concentraciones iniciales de 20,0 y 120,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, manteniendo constantes caudal y masa de adsorbente. El descenso en el valor de la concentración inicial conduce a una curva de pendiente mucho menos pronunciada -como sucede en todos los ensayos similares realizados en el estudio de otros contaminantes detallados en Capítulos anteriores-, debido a que se genera un transporte de materia más lento ocasionado por el menor gradiente de concentración formado en el lecho. Los tiempos de rotura

determinados, para $C/C_0 = 0,15$, son de 5,8 y 309 horas para las concentraciones de 120,0 y 20,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

La influencia de la variación de caudal en el lecho se muestra en la Figura 10.2 b). Para el caudal de 3,0 mL.min^{-1} , la operación en el lecho está claramente desfavorecida, puesto que éste rompe inmediatamente. Un caudal inferior, $Q = 2,0 \text{ mL.min}^{-1}$, conduce a una operación mucho más eficiente, mejorando sustancialmente el porcentaje de eliminación del contaminante. Así, los tiempos de rotura ($C/C_0 = 0,15$) son de 0,45 y 267 horas, para los caudales de 3,0 y 2,0 mL.min^{-1} , respectivamente.

El efecto de la variación de la masa de adsorbente (Figura 10.2 c) se ha estudiado empleando masas de carbón en el intervalo 0,1 a 0,3 g, con caudal volumétrico de 1,5 mL.min^{-1} y concentración inicial de isoproturon de 200,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Se evidencia, en este caso, que la concentración empleada es demasiado elevada para las longitudes de lecho ensayadas, produciéndose la rotura de la columna inmediatamente después de comenzar la operación, y haciendo ineficiente el proceso de adsorción.

Los parámetros de adsorción: capacidades de adsorción a tiempo de rotura y saturación, longitud de la zona de transferencia de materia, fracción de lecho utilizado y porcentaje de isoproturon eliminado en el lecho, que definen la eficiencia del proceso de adsorción han sido calculados y recogidos en la Tabla 10.4.

Tabla 10.4. Parámetros de adsorción de isoproturon en lecho fijo sobre carbón activado.

<i>Parámetro</i>	Masa adsorbente (g)			Concentración inicial ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		Caudal volumétrico (mL.min^{-1})	
	0,1	0,2	0,3	20,0	120,0	2,0	3,0
<i>q_r (mg.g^{-1})</i>	0,1	0,1	1,0	2,4	0,3	13,3	0,03
<i>q_s (mg.g^{-1})</i>	24,4	10,9	8,3	5,1	12,6	19,5	11,8
<i>ZTM (cm)</i>	0,99	1,98	2,65	1,07	1,95	0,64	1,99
<i>FLU (adim.)</i>	0,005	0,01	0,12	0,47	0,02	0,68	0,003
<i>Y (%)</i>	19,17	17,38	19,50	47,33	31,00	50,11	26,21

La variación en la longitud de la zona de transferencia de materia a diferentes longitudes de lecho es indicativa de que el perfil de concentración no está totalmente desarrollado, caracterizado por una velocidad de avance del frente de concentración variable [22]. Asimismo, el incremento en la concentración inicial de isoproturon y en el caudal volumétrico provoca valores muy ineficientes de utilización del lecho.

La reproducción teórica de los datos experimentales se ha realizado a través de los modelos predictivos de Thomas, Yoon-Nelson y Clark.

Los parámetros característicos del modelo de Thomas, constante cinética K_T ($L \cdot h^{-1} \cdot mg^{-1}$) y q_0 ($mg \cdot g^{-1}$) se detallan en la Tabla 10.5, encontrándose que, en general, los valores de capacidad de adsorción experimentales y teóricos son bastante similares entre sí.

Tabla 10.5. Parámetros del modelo de Thomas para la adsorción de isoproturon sobre carbón activado.

m (g)	C₀ ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Q ($mL \cdot min^{-1}$)	K_T ($L \cdot h^{-1} \cdot mg^{-1}$)	q_{exp} ($mg \cdot g^{-1}$)	q_{0 cal} ($mg \cdot g^{-1}$)	SE	MPSD
0,1	200,0	1,5	0,05	24,4	21,6	0,4	12,9
0,2	200,0	1,5	0,03	10,9	18,4	1,2	38,4
0,3	200,0	1,5	0,02	8,3	22,8	2,3	43,2
0,2	100,0	2,0	0,11	19,5	25,3	0,8	139,2
0,2	100,0	3,0	0,10	11,8	20,8	1,5	40,9
0,2	20,0	1,5	0,10	5,1	15,6	0,1	62,2
0,2	120,0	1,5	0,06	12,6	18,9	0,2	31,3

El modelo de Yoon-Nelson predice la constante de velocidad del proceso, K_{YN} (h^{-1}) y el tiempo para el que se alcanza el 50% de saturación en el lecho, τ (h). Estos valores se muestran en la Tabla 10.6.

Tabla 10.6. Parámetros del modelo de Yoon-Nelson para la adsorción de isoproturon sobre carbón activado.

m (g)	C₀ ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Q ($mL \cdot min^{-1}$)	K_{YN} (h^{-1})	τ_{exp} (h)	τ_{cal} (h)	SE	MPSD
0,1	200,0	1,5	0,010	130,7	112,6	2,6	32,2
0,2	200,0	1,5	0,006	195,9	191,9	0,6	65,6
0,3	200,0	1,5	0,005	286,2	356,0	11,2	66,5
0,2	100,0	2,0	0,011	405,1	421,9	2,4	139,2
0,2	100,0	3,0	0,009	194,7	230,6	6,2	3,1
0,2	20,0	1,5	0,005	620,1	677,9	7,9	60,0
0,2	120,0	1,5	0,008	294,3	262,0	6,5	31,3

El modelo de Clark [23] emplea el concepto de transferencia de materia en combinación con la isoterma de Freundlich para predecir la curva de rotura del sistema. La expresión linealizada de este modelo es:

$$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n_F-1} - 1 \right] = -r \cdot t + \ln A \quad (10.1)$$

Siendo,

$$A = \left(\frac{C_0^{n_F-1}}{C_R^{n_F-1}} - 1 \right) \cdot e^{r \cdot t_R} \quad (10.2)$$

$$r = \frac{\beta}{V_L} \cdot v_m \cdot (n_F - 1) \quad (10.3)$$

donde, n_F es la constante de Freundlich, C_R (mg.L^{-1}), la concentración de isoproturon a tiempo de rotura, V_L (cm.h^{-1}) es la velocidad lineal y v_m (cm.h^{-1}) es la velocidad de avance del frente de concentración en el lecho. Los valores de A y la constante cinética, r (h^{-1}), característicos del modelo de Clark, se pueden determinar a partir del ajuste de la ecuación 10.1 a los datos experimentales de la curva de rotura [24]. Para poder aplicar este modelo, se requiere que la isoterma de adsorción se ajuste razonablemente bien a la ecuación de Freundlich, como sucede en este caso, presentando n_F un valor de 7,3. Los parámetros A y r se muestran en la Tabla 10.7, así como el valor de la desviación porcentual de Marquardt, MPSD.

Tabla 10.7. Parámetros del modelo de Clark para la adsorción de isoproturon sobre carbón activado.

m (g)	C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Q (mL.min^{-1})	r (h^{-1})	A	MPSD
0,1	200,0	1,5	0,05	$5,4 \times 10^5$	22,1
0,2	200,0	1,5	0,06	$3,5 \times 10^7$	36,0
0,3	200,0	1,5	0,04	$8,5 \times 10^7$	47,0
0,2	100,0	2,0	0,04	$3,4 \times 10^9$	181,0
0,2	100,0	3,0	0,03	$2,2 \times 10^5$	43,7
0,2	20,0	1,5	0,02	$4,2 \times 10^7$	69,7
0,2	120,0	1,5	0,03	$6,6 \times 10^5$	28,8

En virtud de los resultados de SE y MPSD obtenidos, se puede afirmar que el modelo de Thomas reproduce mejor los valores de capacidad de adsorción, q_0 , presentando menores valores de SE. En cuanto a la reproducción teórica de la curva de rotura, tanto el modelo de Thomas como el de Yoon-Nelson son adecuados, obteniéndose valores similares de MPSD.

2.2. Nanofibras y nanotubos de carbono.

En este apartado, se han determinado las isotermas de adsorción de isoproturon sobre nanofibras y nanotubos de carbono, empleando una disolución de concentración $C_0 = 10,0 \text{ mg.L}^{-1}$, en sistema de agitación controlada hasta alcanzar el tiempo de equilibrio. Los resultados se muestran en la Figura 10.3.

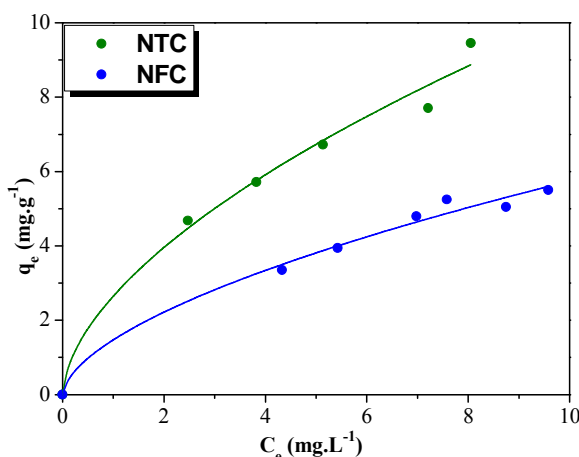


Fig. 10.3. Isoterma de adsorción de isoproturon sobre nanofibras y nanotubos de carbono a 30°C.

El tiempo de equilibrio, debido al carácter mayoritariamente mesoporoso de estos materiales, se alcanza muy rápidamente, tras 4-5 horas de operación.

En cuanto a la isoterma de adsorción, para ambos materiales y en el intervalo de concentración ensayado, puede clasificarse como tipo L -según la clasificación de Giles [17]-. Como se puede apreciar en la Figura 10.3, la pendiente inicial de la isoterma es significativamente menos vertical que la mostrada en la isoterma de adsorción sobre carbón activado; esto es indicativo de la menor afinidad que estos materiales presentan por la molécula de isoproturon. Asimismo, se observa que tanto para los nanotubos como para las nanofibras de carbón, no se ha completado la monocapa de saturación.

En ambos casos, y especialmente en el de los nanotubos de carbono, la forma de la isoterma sugiere que a concentraciones superiores de adsorbato, podríamos encontrar una isoterma tipo S, propia de sistemas en los que tiene lugar competición entre las moléculas de agua y el adsorbato por los sitios de adsorción; o quizá la formación de una segunda monocapa, sustentado por la forma lineal de la molécula de isoproturón, que ha de disponerse en forma vertical sobre la superficie del sólido, debido a la atracción moderada establecida entre adsorbato y adsorbente. Esta reorientación de la molécula, en una dirección más favorable para la adsorción de nuevas moléculas, explicaría el posible aumento de la capacidad de adsorción a concentraciones superiores de adsorbato [25].

Se han empleado los modelos de Langmuir y Freundlich para reproducir los datos experimentales obtenidos. Los parámetros propios de ambos modelos se muestran en la Tabla 10.8.

Tabla 10.8. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción.

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	q_{sat} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F (L.g ⁻¹)	n_F	R^2
NFC	11,1	0,1	0,9883	1,5	1,7	0,9856
NTC	16,3	0,2	0,9751	2,7	1,7	0,9817

Ambos modelos reproducen de forma aceptable las isotermas experimentales, siendo algo mejor el ajuste al modelo de Langmuir para las nanofibras de carbono y al de Freundlich para los nanotubos de carbono. Esto último es concordante con la forma de la isoterma, puesto que para el caso de los nanotubos, ésta presenta un mayor alejamiento de la formación de la monocapa -crecimiento exponencial de la capacidad de adsorción-, aspecto éste que es mejor predicho por el modelo de Freundlich. Asimismo, los parámetros b y n_F , indicativos de la intensidad de la interacción entre adsorbato y adsorbente son significativamente inferiores a los obtenidos para la adsorción sobre carbón activado, concordante con la verticalidad de la parte inicial de la isoterma.

3. Conclusiones.

A continuación, se detallan las conclusiones más importantes que se pueden destacar de los resultados recogidos en este Capítulo:

- La isoterma de adsorción de isoproturon sobre **carbón activado F-400** puede clasificarse como tipo L2, presentando una capacidad de adsorción máxima de 316 mg.g⁻¹. No se completa la monocapa de saturación.
- La naturaleza hidrófoba del isoproturon y su poca solubilidad en agua le confieren alta afinidad por la superficie hidrófoba del carbón activado, alcanzándose valores elevados de capacidad de adsorción. La presencia de un anillo aromático en su estructura contribuye a la mayor interacción entre el adsorbato y la superficie carbonosa. La orientación de la molécula -que presenta una estructura lineal- sobre el carbón condiciona el proceso de adsorción y las resistencias difusionales que pueden generarse.
- La isoterma de adsorción experimental de isoproturon sobre carbón activado F-400 es reproducida adecuadamente por el modelo de Freundlich,

presentando un valor de $1/n_F$ próximo a 0, lo que indica alto grado de heterogeneidad de la superficie del carbón.

- Las curvas de rotura de isoproturon sobre carbón activado F-400 presentan, en general, un perfil tendido, indicando la existencia de resistencias difusionales que condicionan la velocidad del proceso de adsorción. Las curvas de rotura fueron predichas por los modelos empíricos de Thomas, Yoon-Nelson y Clark.
- Las isothermas de adsorción de isoproturon sobre **nanofibras y nanotubos de carbono** se clasifican como tipo L, aunque existen indicios de que a mayores concentraciones de adsorbato, la isoterma podría presentar una forma sigmoidea, característica de procesos de adsorción competitiva, en los que el adsorbato se dispone verticalmente sobre la superficie carbonosa. Los modelos de Langmuir y Freundlich reprodujeron adecuadamente las isothermas de adsorción experimentales.

4. Bibliografía.

[1] R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, E. Herrero-Hernández, F.J. Sánchez-San Román, M.G. Prado Flores, “Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography”, J. Chromatogr. A 950 (2002) 157-166.

[2] B. Müller, M. Berg, Z.-P. Yao, X.-F. Zhang, D. Wang, A. Pfluger, “How polluted is the Yangtze river? Water quality downstream from the Three Gorges Dam”, Sci. Total Environ. 402 (2008) 232-247.

[3] R. Carafa, J. Wollgast, E. Canuti, J. Ligthart, S. Dueri, G. Hanke, S.J. Eisenreich, P. Viaroli, J.M. Zaldívar, “Seasonal variations of selected herbicides and related metabolites in water, sediment, seaweed and clams in the Sacca di Goro coastal lagoon (Northern Adriatic)”, Chemosphere 69 (2007) 1625-1637.

[4] A. Claver, P. Ormad, L. Rodríguez, J.-L. Ovelleiro, “Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain)”, Chemosphere 64 (2006) 1437-1443.

[5] S.K. Gangwar, M.Z.A. Rafiquee, “Kinetics of the acid hydrolysis of isoproturon in the absence and presence of sodium lauryl sulfate micelles”, Colloid Polym. Sci. 285 (2007) 587-592.

[6] M.V. Shankar, S. Nélieu, L. Kerhoas, J. Einhorn, "Natural sunlight $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ induced photo-degradation of phenylurea herbicides in water", *Chemosphere* 71 (2008) 1461-1468.

[7] WHO (World Health Organization) (2004) The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification. WHO, Geneva.

[8] EU (2001) European Union, Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/CE, (15/12/2001).

[9] Base de datos SRC Physical Properties: "*Interactive PhysProp Database Demo*"; <http://esc.syrres.com/interkow/physdemo.htm> [acceso 10-2013].

[10] L. Vrielynck, N. Dupuy, J. Kister, G. Nowogrocki, "Molecular structure and vibrational spectroscopy of isoproturon", *J. Mol. Struct.* 788 (2006) 232-237.

[11] Hyperchem 8.0.6; Hypercube Inc.: Gainesville, FL, 2008.

[12] G.L. Puma, J.N. Khor, A. Brucato, "Modeling of an annular photocatalytic reactor for water purification: Oxidation of pesticides", *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3737-3745.

[13] J.L. Acero, F.J. Benítez, F.J. Real, F. Teva, "Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent", *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 1-8.

[14] S. Boudesocque, E. Guillon, M. Aplincourt, "Use of low-cost biosorbent to remove pesticides from wastewater", *J. Environ. Qual.* 37 (2008) 631-638.

[15] S. Rodríguez-Cruz, M.S. Andrades, M. Sánchez-Camazano, M.J. Sánchez-Martín, "Relationship between the adsorption capacity of pesticides by wood residues and the properties of woods and pesticides", *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 3613-3619.

[16] W. Van Beinum, S. Beulke, C.D. Brown, "Pesticide sorption and desorption by lignin described by an intraparticle diffusion model", *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 494-500.

[17] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, "Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in

diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids”, *J. Chem. Soc.* (1960) 3973-3993.

[18] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla, “Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber”, *Langmuir* 23 (2007) 1242-1247.

[19] E. Ayranci, N. Hoda, “Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth”, *Chemosphere* 60 (2005) 1600-1607.

[20] L.L. Ji, W. Chen, L. Duan, D.Q. Zhu, “Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents”, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2322-2327.

[21] A. Sobek, N. Stamm, T.D. Bucheli, “Sorption of phenyl urea herbicides to black carbon”, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 8147-8152.

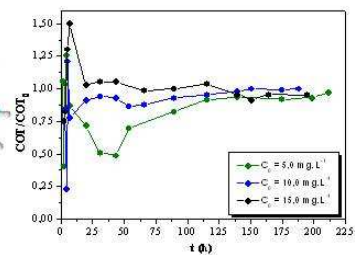
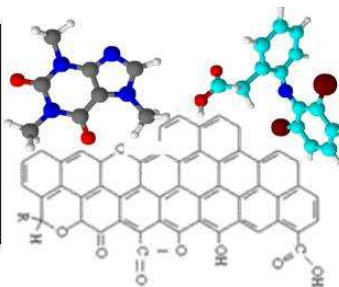
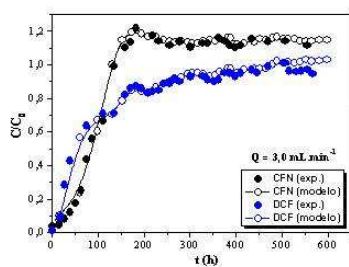
[22] P.C. Wankat, “Rate-controlled separations”, Ed. Kluwer, Amsterdam, 1990, 365-371.

[23] R.M. Clark, “Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems”, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 573-580.

[24] V.C. Srivastava, “Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1603-1613.

[25] G. McKay, M.J. Bino, A.R. Altamemi, “The adsorption of various pollutants from aqueous solutions on to activated carbon”, *Water Res.* 19 (1985) 491-495.

11. Adsorción Competitiva



1. Introducción.

La **adsorción competitiva** o multicomponente de compuestos orgánicos es un fenómeno ampliamente estudiado en la literatura científica durante los últimos años. En la Tabla 11.1 se muestra una revisión bibliográfica sobre los trabajos más recientes acerca de adsorción competitiva de compuestos orgánicos.

Tabla 11.1. Referencias bibliográficas de trabajos de adsorción competitiva de compuestos orgánicos.

Compuesto/s	Adsorbente	Referencia
Benceno, Tolueno, O-xileno	Carbón activado	[1]
Acid Blue, Basic Blue, Basic Violet, metales pesados	Zeolitas	[2]
Remazol Red, metales pesados	Chitosan modificado	[3]
Metil-ter-butil-éter(<i>MTBE</i>), ter-butil-alcohol (<i>TBA</i>)	Alúminas sintetizadas	[4]
Carbamazepina, ácido clofibrico	Polímeros	[5]
Ácido p-hidroxibenzoico, fenol	Carbón activado	[6]

El estudio experimental de la adsorción competitiva es complejo, especialmente cuando el número de componentes a estudiar es superior a dos, puesto que se deben tener en cuenta las interacciones entre la mezcla de compuestos, así como diversos factores relativos a la naturaleza física y química tanto de adsorbato como de adsorbente. Generalmente, la adsorción de varios compuestos en un medio acuoso va a implicar la competición de las diferentes especies en disolución por los sitios activos del adsorbente, viéndose disminuida la capacidad de adsorción de cada uno de los compuestos de forma individual. Este efecto competitivo es sustancialmente más acusado cuando la materia orgánica natural -*MON*- presente en la matriz acuosa es similar en tamaño y estructura al compuesto de interés [7]. Asimismo, algunos autores también atribuyen este descenso en la capacidad de adsorción al bloqueo/taponamiento de los poros, que reduce la superficie específica disponible para la adsorción [8-10].

Asimismo, el estudio de la adsorción competitiva implica el desarrollo y aplicación de modelos matemáticos más rigurosos que los empleados en la adsorción monocomponente [1].

Numerosos estudios reseñan que la adsorción de compuestos orgánicos empleando carbón activado como adsorbente es muy ventajosa, especialmente cuando se trata de bajas concentraciones del compuesto de interés, proveyendo valores de capacidad de adsorción más que aceptables, debido a la gran afinidad que presentan estos compuestos por este material. Es cierto, sin embargo, que la heterogeneidad física y química del carbón introduce gran dificultad en la descripción del proceso de adsorción en fase líquida, debido a la formación de estructuras en multicapa sobre la superficie carbonosa

[11]. Así, según Wibowo et al., el carbón activado es uno de los adsorbentes microporosos más empleados a nivel industrial [12].

Sin embargo, se han llevado a cabo pocos estudios acerca de adsorción competitiva de compuestos emergentes sobre carbón activado, ya sea con sistemas multicomponente en una matriz pura o sobre el efecto competitivo que la materia orgánica natural presente en una matriz real ejerce en el proceso de adsorción de uno o más compuestos. En este contexto se debe mencionar el trabajo de Yu et al. [13], en el que estudian la adsorción de naproxeno, carbamazepina y 4-n-nonilfenol sobre dos tipos de carbón activado, encontrando que la materia orgánica natural tiene gran efecto, descendiendo la capacidad de adsorción de los contaminantes orgánicos. Similares hallazgos se han encontrado en la adsorción de compuestos perfluorados sobre carbón activado [14].

Asimismo, en el trabajo de Matsui et al. [15] se postula que la fracción de materia orgánica natural compite prioritariamente con los micro-contaminantes de menor tamaño y más fuertemente adsorbidos sobre la superficie carbonosa. Puede ocurrir, sin embargo, que la presencia de otros compuestos en disolución no afecte la capacidad de adsorción o incluso que ésta se vea incrementada, como ocurre en la adsorción de diclorometano sobre carbones activados en presencia de sales [16].

2. Adsorción competitiva en disoluciones de agua ultrapura.

2.1. Adsorción bi-componente de cafeína y diclofenaco sobre carbón activado granular F-400.

En este primer apartado se ha estudiado la adsorción competitiva de cafeína y diclofenaco sobre carbón activado granular F-400 en una matriz de agua ultrapura, de tal modo que el desarrollo del proceso de adsorción se va a ver alterado debido a la competición por los sitios activos del adsorbente entre ambos adsorbatos.

2.1.1. Equilibrio de adsorción.

a. Isotermas de adsorción.

Se han realizado experimentos en modo discontinuo con objeto de determinar el equilibrio de adsorción del sistema bi-componente cafeína-diclofenaco. Se ha empleado una disolución de cafeína-diclofenaco de concentración $C_0 = 100,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (50:50 %w), en agua ultrapura, poniendo en contacto 0,6 L de la misma con diferentes masas de carbón, bajo agitación controlada.

En la Figura 11.1 se muestran las isothermas de adsorción del sistema binario cafeína-diclofenaco sobre carbón activado F-400, comparadas con las obtenidas de forma individual.

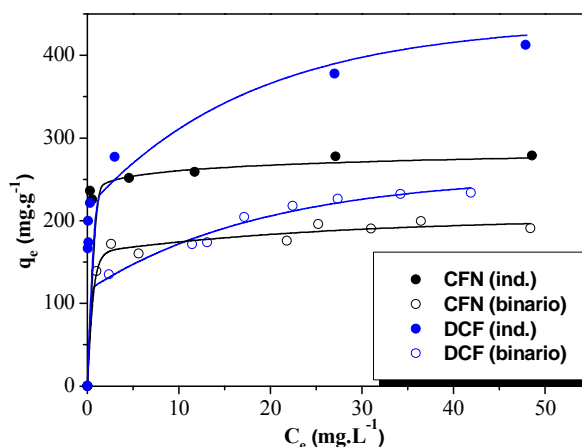


Fig. 11.1. Isothermas de adsorción del sistema binario cafeína-diclofenaco sobre carbón activado granular F-400, comparado con los compuestos individuales.

Las isothermas de adsorción de cafeína, tanto la determinada en el sistema individual como en el binario, se clasifican como subtipo H-3, según la clasificación de Giles [17], indicando gran afinidad del soluto por la superficie del adsorbente. Por su parte, las isothermas de diclofenaco responden a la clasificación tipo L, conocida como isoterma de Langmuir. En este tipo de isothermas, la curvatura inicial de la isoterma muestra que existen más moléculas de diclofenaco en la fase acuosa, tratando de encontrar sitios activos disponibles.

Las capacidades máximas de adsorción en el sistema binario son de 191 y 234 mg.g^{-1} para cafeína y diclofenaco, respectivamente, apreciándose un descenso en la capacidad de adsorción de ambos compuestos respecto a la capacidad individual debido a la competición por los sitios de adsorción entre ambos adsorbatos. Se observa un descenso superior en la capacidad de adsorción de diclofenaco, probablemente debido a efectos de impedimento estérico -asociados a la estructura molecular de este compuesto- especialmente en los procesos de difusión en los poros más pequeños.

b. Fundamento teórico y modelado de los datos de equilibrio.

Existen diversos modelos utilizados en la reproducción teórica de los datos experimentales de adsorción binaria en discontinuo. El modelo de Sheindorf-Rebhun-Sheintuch, también conocido como ecuación SRS, proviene de la ecuación de Freundlich para mezclas multi-componentes, escrita en la siguiente forma:

$$q_{i,e} = K_i \cdot C_{i,e} \cdot \left(\sum_{j=1}^k a_{ij} \cdot C_{j,e} \right)^{n_i-1} \quad (11.1)$$

donde, $q_{i,e}$ es la capacidad de adsorción del componente i en presencia del componente j ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $C_{i,e}$, $C_{j,e}$ son las concentraciones en equilibrio de los componentes i y j , respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_i ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), n_i , los parámetros de la ecuación de Freundlich para los componentes individuales y a_{ij} es el coeficiente de competición entre ambos adsorbatos.

Para un sistema bi-componente, la capacidad de adsorción de cada uno de los compuestos se expresa a través de las siguientes ecuaciones:

$$q_{1,e} = K_1 \cdot C_{1,e} \cdot (C_{1,e} + a_{12} \cdot C_{2,e})^{n_1-1} \quad (11.2)$$

$$q_{2,e} = K_2 \cdot C_{2,e} \cdot (C_{2,e} + a_{21} \cdot C_{1,e})^{n_2-1} \quad (11.3)$$

Del mismo modo, la ecuación de la isoterma bi-componente se puede escribir como sigue:

$$\frac{C_{1,e}}{C_{2,e}} = \frac{1}{C_{2,e}} \beta_1 - a_{12} \quad (11.4)$$

$$\frac{C_{2,e}}{C_{1,e}} = \frac{1}{C_{1,e}} \beta_2 - a_{21} \quad (11.5)$$

Pudiéndose definir el parámetro β_i mediante la siguiente expresión:

$$\beta_i = (K_i \cdot C_{i,e} / q_{i,e})^{1/(1-n_i)} \quad (11.6)$$

Así, a partir de la representación gráfica de C_i frente a β_i , los puntos experimentales correspondientes a la isoterma de adsorción bi-componente deberían conducir a una línea recta de pendiente unidad y ordenada en el origen igual a $-a_{ij}$.

Para que el modelo SRS pueda ser aplicado, la isoterma de adsorción de cada componente individual debe presentar un buen ajuste a la ecuación de Freundlich, puesto que la ecuación bi-componente utiliza los parámetros K_i y n_i de cada uno de los sistemas individuales. Así, este modelo introduce el coeficiente competitivo, a_{ij} , que pretende cuantificar la interacción entre ambos compuestos y que está basado en la suposición de que existe una distribución exponencial de energías de adsorción, equivalente a la distribución en el sistema mono-componente [18].

Otro modelo que se propone en la predicción teórica de los datos binarios de equilibrio es la extensión empírica de la ecuación de Freundlich, que únicamente es aplicable a mezclas binarias y que se expresa a través de las ecuaciones:

$$q_{e1} = \frac{a_{1F}^0 \cdot C_{e1}^{b_{1F} + b_{11}}}{C_{e1}^{b_{11}} + a_{12} \cdot C_{e2}^{b_{12}}} \quad (11.7)$$

$$q_{e2} = \frac{a_{2F}^0 \cdot C_{e2}^{b_{2F} + b_{22}}}{C_{e2}^{b_{22}} + a_{21} \cdot C_{e1}^{b_{21}}} \quad (11.8)$$

donde b_{11} , b_{12} , b_{22} , b_{21} , a_{12} y a_{21} son los parámetros característicos del modelo para los componentes 1 y 2. Estas constantes pueden determinarse bien resolviendo el sistema de ecuaciones empleando un método de iteración numérica, o bien usando el procedimiento gráfico desarrollado por McKay y Al-Duri [19].

En este caso, la evaluación del error entre los datos experimentales y la predicción establecida por los modelos teóricos aplicados se realizó mediante el error promedio, ε , expresado por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{q_{\text{exp},i} - q_{\text{cal},i}}{q_{\text{exp},i}} \quad (11.9)$$

donde, q_{exp} y q_{cal} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) son las capacidades de adsorción experimental y teórica, respectivamente.

Los datos experimentales del sistema bi-componente fueron correlacionados, en primer lugar, por el modelo SRS. La línea recta resultante presenta una pendiente próxima a la unidad y una ordenada en el origen de -0,36, valor éste que se corresponde con el factor de competición, $-a_{12}$. El otro factor de competición, a_{21} , inverso de a_{12} , toma un valor de 2,80. De estos valores se deduce que existe una significativa competición por los sitios activos de la molécula de diclofenaco sobre la de cafeína, resultando en un valor superior del coeficiente de competición, a_{21} .

Asimismo, este modelo fue capaz de predecir la isoterma de adsorción bi-componente, empleando los parámetros del modelo de Freundlich, K_i y n_i , procedentes de los sistemas individuales. Esta isoterma se muestra en la Figura 11.2 a). El modelo SRS proporcionó elevados coeficientes de correlación y bajos valores de error, ε (Tabla 11.2).

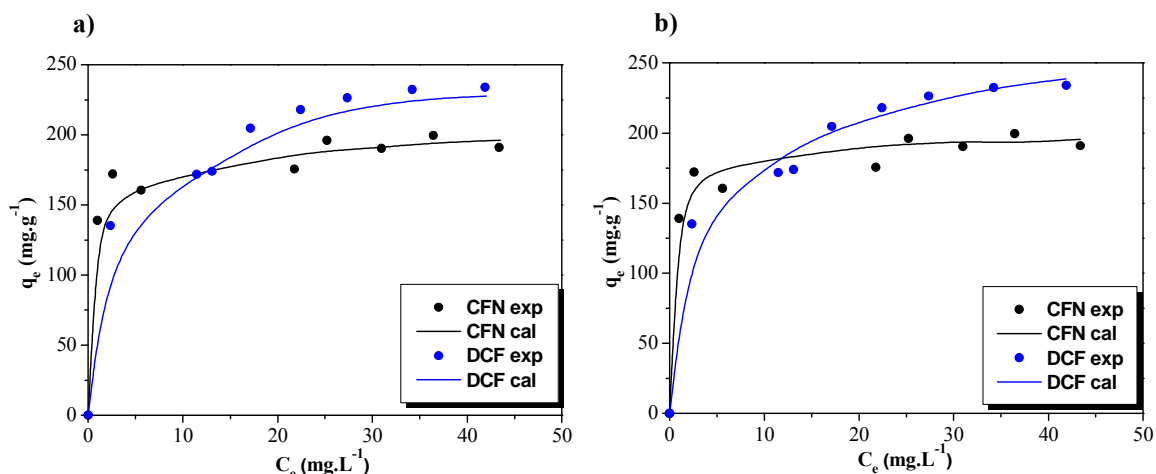


Fig. 11.2. Isotermas de adsorción del sistema cafeína-diclofenaco sobre carbón activado F-400 experimentales y teóricas, empleando (a) Ecuación SRS, (b) Modelo de Freundlich extendido.

Sheindorf et al. [18] aplicaron este modelo en la predicción de varios sistemas de adsorción bi-componente, como p-bromofenol/p-nitrofenol, sulfonato de benzenoaniónico/p-nitrofenolaniónico y acetona/propionitrilo, sobre carbón activado. Del mismo modo, autores como Vijayaraghavan et al. [20] y Vinod et al. [21] encontraron resultados satisfactorios en su aplicación a la adsorción de cerio y europio y colorantes básicos, respectivamente.

Tabla 11.2. Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción.

Modelos		
Ecuación SRS	a_{12}	0,36
	a_{21}	2,80
	R_1^2	0,9967
	R_2^2	0,9939
	ε_1	1,04
	ε_2	2,61
Modelo de Freundlich extendido	a_{1F}^0	239,0
	b_{1F}^0	0,04
	b_{11}	0,15
	a_{12}	0,72
	b_{12}	0
	a_{2F}^0	249,4
	b_{2F}^0	0,13
	b_{22}	0
	a_{21}	1,23
	b_{21}	0,01
	ε_1	0,29
	ε_2	0,28

Del mismo modo, los datos experimentales fueron analizados empleando el modelo de Freundlich extendido. Las constantes del modelo se estimaron empleando las dos metodologías detalladas en el Fundamento teórico, esto es, mediante el empleo de

Solver (MS Excel) y aplicando el procedimiento gráfico desarrollado por McKay y Al-Duri. Este último no condujo a una buena predicción de los datos experimentales. Las constantes obtenidas mediante Solver y los correspondientes valores de error están recogidos en la Tabla 11.2. En la Figura 11.2 b) se muestran las isotermas de adsorción experimentales y teóricas predichas por el modelo de Freundlich extendido para el sistema cafeína-diclofenaco.

A partir de la comparación de los valores del parámetro ε , se concluye que el modelo de Freundlich extendido reproduce de forma más rigurosa los datos experimentales. Esto es indicativo de la existencia de efectos significativos de no-idealidad y heterogeneidad en las propiedades de la superficie carbonosa, característico de las isotermas de adsorción que se ajustan adecuadamente al modelo de Freundlich. Chan et al. [22] encontraron una adecuada reproducción por parte de este modelo de los resultados obtenidos en la eliminación de colorantes ácidos sobre carbones activados procedentes de neumáticos. Asimismo, Sag et al. [23] emplearon este modelo en la predicción de la adsorción competitiva de Cr(VI) y Fe(III).

2.1.2. Adsorción en columnas de lecho fijo.

a. Curvas de rotura experimentales. Efecto de las condiciones de operación sobre la adsorción.

Al igual que sucede en los sistemas de adsorción individuales, las condiciones de operación tienen una influencia muy significativa sobre el tiempo de rotura y el desarrollo de las curvas de rotura de los sistemas multi-componente. Se ha estudiado el efecto de la concentración inicial, del caudal volumétrico y la masa de adsorbente sobre las curvas de rotura. Las condiciones de operación ensayadas se muestran a continuación en la Tabla 11.3.

Tabla 11.3. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción de cafeína-diclofenaco en lecho fijo.

	Masa adsorbente (g)	Concentración inicial CFN-DCF (mg L ⁻¹)	Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)
Variación concentración inicial CFN-DCF	0,8	3,0-3,0	3,0
	0,8	5,0-5,0	3,0
	0,8	7,0-7,0	3,0
Variación caudal volumétrico	0,8	7,0-7,0	1,0
	0,8	7,0-7,0	2,0
	0,8	7,0-7,0	3,0
Variación masa de adsorbente (*)	0,6	5,0-5,0	3,0
	0,8	5,0-5,0	3,0
	1,0	5,0-5,0	3,0

(*) Las masas de adsorbente referidas, 0,6, 0,8 y 1,0 g. corresponden a longitudes de lecho de 6,0, 8,0 y 10,0 cm, respectivamente.

En las Figuras 11.3 a-c) se muestran las curvas de rotura obtenidas en la adsorción de cafeína-diclofenaco.

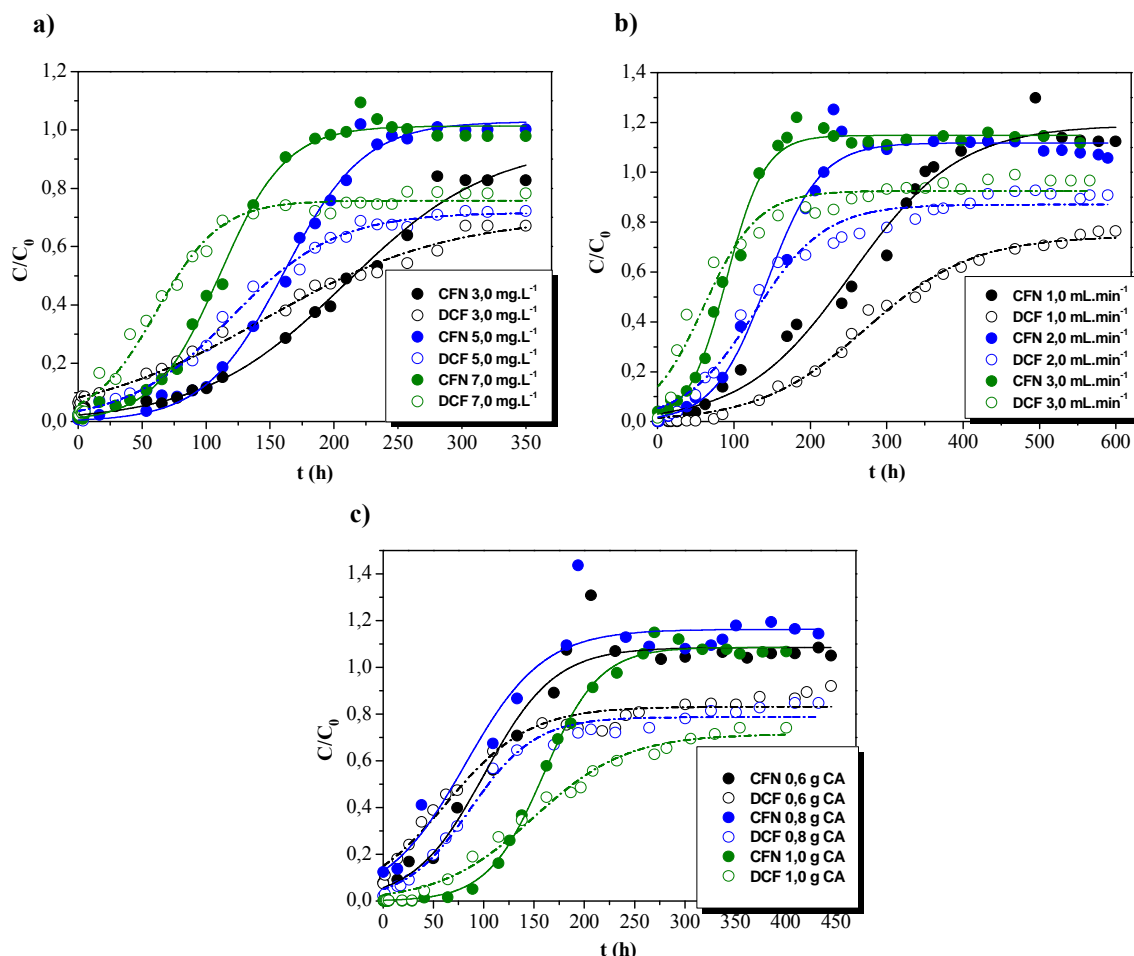


Fig. 11.3. Curvas de rotura de la adsorción de cafeína-diclofenaco sobre carbón activado granular F-400 a (a) diferentes concentraciones iniciales de cafeína-diclofenaco ($m = 0,8$ g, $Q = 3,0$ mL.min⁻¹), (b) diferentes caudales volumétricos ($m = 0,8$ g, $C_0 = 7,0-7,0$ mg.L⁻¹), (c) diferentes masas de adsorbente ($C_0 = 5,0-5,0$ mg.L⁻¹, $Q = 3,0$ mL.min⁻¹).

Se observa en todos los casos un efecto competitivo que está fuertemente vinculado a la similitud en los tamaños moleculares de cafeína y diclofenaco, accediendo a poros de tamaño similar y compitiendo, por tanto, directamente, por los mismos sitios de adsorción [24-25].

Como ocurre en los sistemas mono-componente, también en el sistema binario se obtuvieron curvas de rotura más pronunciadas conforme aumenta la concentración de entrada al lecho (Fig. 11.3 a) y el caudal volumétrico (Fig. 11.3 b). Esta tendencia se atribuye al efecto positivo que el aumento de estas variables tiene sobre la resistencia a la transferencia de materia, incrementándose la fuerza impulsora existente entre la fase acuosa y la superficie de la partícula [26-27].

En todos los casos, los porcentajes de saturación del lecho obtenidos fueron sustancialmente menores para el caso del diclofenaco, no llegándose a alcanzar la saturación total de la columna, igual que ocurría en el sistema individual [28].

Las propiedades físico-químicas del carbón activado y de los adsorbatos influyen significativamente sobre la eficiencia del proceso de adsorción. En general, los microcontaminantes con mayor valor de coeficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow}$) tienden a adsorberse más fuertemente sobre la superficie carbonosa. El valor superior de este parámetro que presenta el diclofenaco indica una mayor afinidad química por la superficie del carbón activado.

Asimismo, como ya se comentó en el Capítulo 6, los sustituyentes clorados reducen la densidad electrónica de la molécula de diclofenaco, provocando que la energía implicada en el proceso de adsorción de este compuesto sea superior a la de la cafeína [29]. Por tanto, los sitios activos con mayor potencial de adsorción van a ser ocupados preferentemente por los compuestos más afines a la superficie del carbón, quedando disponibles un pequeño número de sitios con altos potenciales para las moléculas menos hidrófobas. En definitiva, la presencia de una o varias moléculas adicionales modifica el campo energético en las proximidades de los sitios activos, generándose el efecto competitivo [30-32].

El desplazamiento de compuestos previamente adsorbidos provoca que la concentración en el efluente sea superior a la alimentada, fenómeno que se conoce extensamente en la literatura científica como *overshooting*. Este efecto es exclusivamente atribuible a la competición por los sitios de adsorción [33-34]. En la etapa inicial del proceso, ambos adsorbatos tienden a ocupar en primer lugar los sitios activos asociados a mayores energías de adsorción. A medida que transcurre el proceso, el compuesto más fuertemente adsorbido -diclofenaco, en este caso- desplaza al compuesto que está adsorbido en forma más débil -cafeína- de los sitios de adsorción. Esto es atribuible al carácter más polar de la molécula de cafeína, que le hace menos afín a la superficie carbonosa [35].

b. Determinación de parámetros de adsorción experimentales.

A partir de las curvas de rotura se han calculado las capacidades de adsorción a tiempo de rotura y saturación, la longitud de la zona de transferencia de materia, la fracción de lecho utilizado y los porcentajes de cafeína y diclofenaco eliminados en el lecho, en esta ocasión, a tiempo de rotura. Estos resultados se recogen en la Tabla 11.4.

Tabla 11.4. Parámetros de adsorción de cafeína-diclofenaco en lecho fijo sobre carbón activado F-400.

<i>Parámetro</i>	Concentración inicial CFN-DCF (mg.L ⁻¹)			Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)			Masa de adsorbente (g)		
	3,0-3,0	5,0-5,0	7,0-7,0	1,0	2,0	3,0	0,6	0,8	1,0
<i>q_{rCFN} (mg g⁻¹)</i>	34,1	64,0	24,6	28,3	39,0	22,1	25,3	0,3	91,9
<i>q_{rDCF} (mg g⁻¹)</i>	0,8	9,3	8,4	40,8	27,2	11,3	4,1	28,2	44,9
<i>q_{sCFN} (mg g⁻¹)</i>	102,2	174,4	159,8	97,2	95,4	37,9	110,7	30,5	126,4
<i>q_{sDCF} (mg g⁻¹)</i>	63,0	99,5	86,9	114,2	142,8	128,6	145,6	108,9	105,3
<i>ZTM_{CFN} (cm)</i>	5,33	5,07	6,77	5,67	4,73	3,34	4,63	7,93	2,73
<i>ZTM_{DCF} (cm)</i>	7,90	7,26	7,23	5,14	6,48	7,30	5,83	5,93	5,73
<i>FLU_{CFN} (adim.)</i>	0,33	0,37	0,15	0,29	0,41	0,58	0,23	0,01	0,73
<i>FLU_{DCF} (adim.)</i>	0,01	0,09	0,10	0,36	0,19	0,09	0,03	0,26	0,43
<i>Y_{CFN} (%)</i>	77,07	96,88	94,23	98,19	97,03	45,08	90,58	100,00	97,18
<i>Y_{DCF} (%)</i>	60,85	67,89	73,11	74,92	87,15	91,35	80,85	77,22	69,94

En términos generales, se puede decir que las capacidades de adsorción a saturación de ambos contaminantes son sustancialmente inferiores a las encontradas para los sistemas individuales. Estas diferencias son atribuibles al efecto competitivo existente [35].

c. Fundamento teórico y modelado de las curvas de rotura.

En el modelado de los datos experimentales resultantes de la adsorción de la mezcla caféina-diclofenaco sobre columnas de lecho fijo se ha empleado el modelo PSDM, conocido como Modelo de difusión en el poro y difusión superficial [36].

Se trata de un modelo que permite predecir la adsorción en dinámico de mezclas multi-componente. Tiene en cuenta las siguientes suposiciones:

- i. Caudal volumétrico constante.
- ii. Condiciones de flujo-pistón en el lecho.
- iii. La transferencia de materia entre la película líquida y la superficie del adsorbente se define a través de un gradiente de concentración lineal.
- iv. Existe equilibrio entre el soluto adsorbido en la partícula de adsorbente y el soluto remanente en disolución.
- v. La transferencia de materia intra-partícula puede ser descrita a través de la difusión superficial y en el poro.
- vi. El equilibrio de adsorción de los adsorbatos en el sistema individual puede ser adecuadamente reproducido por el modelo de Freundlich.
- vii. El modelo IAST describe la competición entre los adsorbatos por los sitios activos del adsorbente.
- viii. No hay interacciones entre los compuestos adsorbidos durante el proceso de difusión.

A partir del balance de materia en la fase líquida al componente i se llega a la siguiente Ecuación:

$$\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} + V \frac{\partial C_i(z,t)}{\partial z} + 3 \frac{k_{fi}(1-\varepsilon)}{\varepsilon R} [C_i(z,t) - C_{p,i}(r=R, z, t)] = 0 \quad (11.10)$$

con la condición inicial:

$$C_i(z,t) = 0 \quad a \quad 0 \leq z \leq L, t = 0 \quad (11.11)$$

y la condición de contorno:

$$C_i(z,t) = C_{oi} \quad a \quad z = 0, t > 0 \quad (11.12)$$

Asimismo, el balance de materia en la fase intra-partícula para el componente i se expresa a través de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{s,i} \frac{\partial q_i(r,z,t)}{\partial r} + \frac{r^2 D_{p,i} \varepsilon_p}{\rho_a} \frac{\partial C_{p,i}(r,z,t)}{\partial r} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left[q_i(r,z,t) + \frac{\varepsilon_p}{\rho_a} C_{p,i}(r,z,t) \right] \end{aligned} \quad (11.13)$$

con la condición inicial:

$$q_i(r,z,t) + \frac{\varepsilon_p}{\rho_a} C_{p,i}(r,z,t) = 0 \quad a \quad 0 \leq r \leq R, \quad t = 0 \quad (11.14)$$

y las condiciones de contorno:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[q_i(r,z,t) + \frac{\varepsilon_p}{\rho_a} C_{p,i}(r,z,t) \right] = 0 \quad a \quad r = 0, \quad t \geq 0 \quad (11.15)$$

$$D_{s,i} \rho_a \frac{\partial q_i}{\partial r}(r=R,z,t) + D_{p,i} \varepsilon_p \frac{\partial C_{p,i}}{\partial r}(r=R,z,t) = k_{fi} [C_i(t) - C_{p,i}(r=R,z,t)] \quad (11.16)$$

expresándose la concentración del componente i presente en fase acuosa en los poros del adsorbente mediante:

$$C_{p,i}(r,z,t) = \frac{q_i(r,z,t)}{\sum_{k=1}^m q_k(r,z,t)} \left[\frac{\sum_{k=1}^m n_k q_k(r,z,t)}{n_i K_i} \right]^{n_i} \quad (11.17)$$

La Ecuación 11.17 deriva de la suposición de que la etapa de adsorción es mucho más rápida que la etapa de transferencia de materia, involucrando ésta tanto la difusión en película como la difusión a través del poro. Para predecir las curvas de rotura del sistema, estas ecuaciones se han resuelto empleando el método de colocación ortogonal.

La adsorción en lecho fijo de cafeína-diclofenaco sobre carbón activado F-400 ha sido modelada empleando el software Adsorption Design for Windows (AdDesignSTM). Este modelo tiene en cuenta la Teoría de Disolución Ideal Adsorbida en combinación con los parámetros de Freundlich de cada uno de los sistemas individuales. Para aplicarlo se requiere del conocimiento de parámetros cinéticos como el coeficiente de transferencia de materia externa, k_f , coeficiente de difusión superficial, D_s , y coeficiente de difusión en el poro, D_p , así como de las características del adsorbente: diámetro de partícula, porosidad y densidad del lecho.

El coeficiente de transferencia de materia externa se determinó empleando la correlación de Gnielinski [33]:

$$k_f = \frac{[1 + 1,5 \cdot (1 - \varepsilon)] \cdot D}{d_p} \cdot [2 + 0,644 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3}] \quad (11.18)$$

donde, d_p (m) es el diámetro de la partícula de adsorbente, D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) es la difusividad del adsorbato, ε es la porosidad del lecho, Re , el número adimensional de Reynolds, y Sc es el número adimensional de Schmidt.

El coeficiente de difusión superficial se obtuvo a través de la siguiente ecuación:

$$D_s = \frac{D \cdot \varepsilon_p \cdot C_0}{\tau_p \cdot \rho_a \cdot q_0} \cdot \text{SPDFR} \quad (11.19)$$

donde, ε_p es la porosidad del adsorbente, C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) es la concentración inicial de adsorbato, τ_p es la tortuosidad del adsorbente, ρ_a ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), la densidad aparente del adsorbente, q_0 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) es la cantidad adsorbida en equilibrio con C_0 y SPDFR es un factor de correlación que, para los sistemas mono o multi-componente en los que no existe presencia de materia orgánica natural, puede tomar un valor entre 2,0 y 8,0. En este caso, este parámetro es igual a 5,0 [37-38].

Asimismo, el valor de tortuosidad, τ_p , se estima en función del tiempo de operación, de modo que si éste es inferior a 70 días, $\tau_p = 1,0$, y después de transcurrido este tiempo, se asume que el valor de τ_p se incrementa linealmente con el tiempo [33].

El coeficiente de difusión en el poro se determinó a través de la siguiente expresión:

$$D_p = \frac{D}{\tau_p} \quad (11.20)$$

donde, D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) es la difusividad del adsorbato y τ_p es la tortuosidad del adsorbente.

Tabla 11.5. Parámetros de transferencia de materia determinados por el modelo PSDM para la adsorción de CFN-DCF sobre carbón activado.

<i>Experimento</i>	$D_L (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})^a \times 10^{-6}$		Bi		$k_f (\text{cm}.\text{s}^{-1})^b \times 10^{-3}$		$D_s (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})^c \times 10^{-10}$		$D_p (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})^d \times 10^{-6}$	
	CFN	DCF	CFN	DCF	CFN	DCF	CFN	DCF	CFN	DCF
<i>Masa de adsorbente (g)</i>										
0,6										
0,8	7,42	5,72	29,9	32,2	1,74	1,45	3,63	1,71	7,28	5,62
1,0										
<i>Concentración inicial (mg.L⁻¹)</i>										
3,0										
5,0	7,42	5,72	29,9	32,2	1,74	1,45	3,63	1,71	7,28	5,62
7,0										
<i>Caudal volumétrico (mL.min⁻¹)</i>										
1,0			19,0	20,3	1,10	0,91				
2,0	7,42	5,72	25,1	27,0	1,46	1,21	3,63	1,71	7,28	5,62
3,0			29,9	32,2	1,74	1,45				

^aDifusividad en fase líquida, D_L , determinada por la correlación de Hayduk y Laudie.

^bCoeficientes de transferencia de materia en la película, k_f , calculados a través de la correlación de Gnielinski.

^{c, d} Coeficientes de difusión superficial, D_s , y de difusión en el poro, D_p , calculados a través de correlaciones empíricas [34].

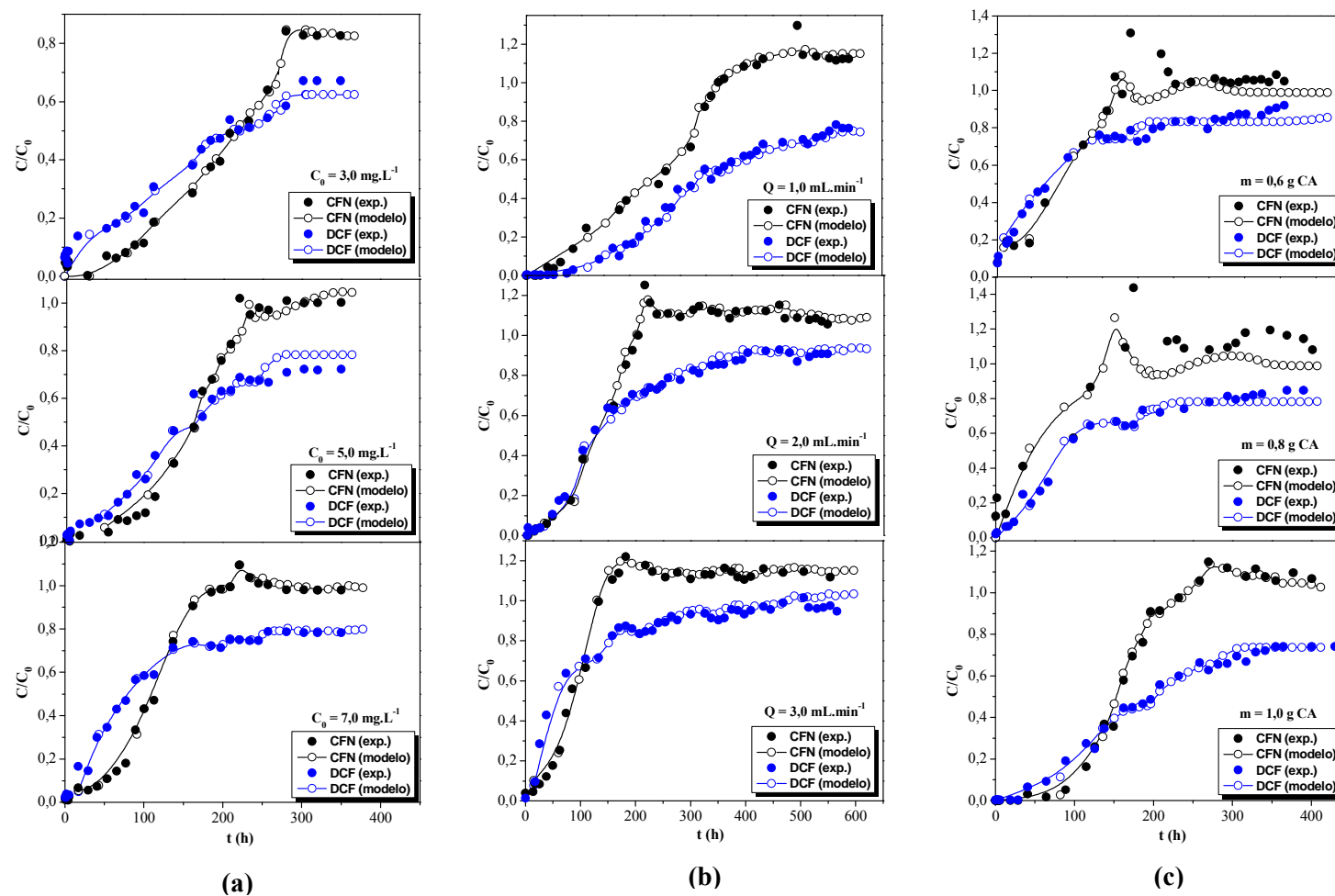


Fig. 11.4. Curvas de rotura experimentales y teóricas predichas por el modelo PSDM para la adsorción de cafeína-diclofenaco sobre carbón activado granular F-400 a (a) diferentes concentraciones iniciales de cafeína-diclofenaco ($m = 0,8$ g, $Q = 3,0$ mL.min⁻¹), (b) diferentes caudales volumétricos ($m = 0,8$ g, $C_0 = 7,0-7,0$ mg.L⁻¹), (c) diferentes masas de adsorbente ($C_0 = 5,0-5,0$ mg.L⁻¹, $Q = 3,0$ mL.min⁻¹).

En la Tabla 11.5 se recogen los coeficientes cinéticos determinados a partir de las correlaciones expresadas en las Ecuaciones 11.18, 11.19 y 11.20. Asimismo, en las Figuras 11.4 a-c) se muestran las curvas de rotura experimentales y simuladas por el modelo PSDM, obteniéndose, en general, una buena predicción de los datos experimentales. La distribución de tamaño de poros del adsorbente demuestra que se trata de un material microporoso, hecho corroborado por los bajos valores de los coeficientes de difusión superficial obtenidos, confirmándose que existe resistencia a la difusión en los microporos.

Los valores calculados del coeficiente de difusión en la película, k_f , son aproximadamente 5-7 órdenes de magnitud superior a los valores de la difusividad superficial y en el poro, lo que indica que la difusión en el interior del poro parece ser el mecanismo controlante de la transferencia de materia en la adsorción dinámica competitiva de cafeína y diclofenaco en fase acuosa.

Acerca de los aspectos relacionados con la transferencia de materia en el lecho, se han determinado los números de Biot y Peclet (Ecuaciones 11.21 y 11.22).

$$Bi = \frac{k_f \cdot d_p}{2 \cdot D_p} \quad (11.21)$$

$$Pe = Re \cdot Sc \quad (11.22)$$

Se ha encontrado que, para los experimentos realizados, Bi toma valores que oscilan en un intervalo de 19,0 a 32,2, tal y como se recoge en la Tabla 11.5. Asimismo, en la Tabla 11.6 se observa que cuando la masa de adsorbente -equivalente a la longitud de lecho- aumenta, también lo hace el número de Peclet. Valores bajos de Pe son indicativos de que el efecto de dispersión axial no es despreciable en el proceso de adsorción; los valores más bajos se obtienen para los lechos más cortos, en los que el tiempo de rotura se adelanta. Estos resultados están en concordancia con lo investigado por Sulaymon et al. [39].

Asimismo, se espera que un incremento en el caudal volumétrico provoque la disminución de la resistencia a la transferencia de materia externa, obteniéndose valores superiores de k_f (Tabla 11.5). Este incremento en el caudal de operación también causa el incremento del número de Biot, del número de Peclet y de los coeficientes de dispersión axial (Tabla 11.6).

Del mismo modo, valores de Bi en el intervalo de 1 a 100 -como en este caso- indican que la difusión externa en la película no tiene relevancia significativa en la velocidad del proceso de adsorción, siendo la difusión superficial en la partícula de adsorbente la etapa que controla la velocidad del proceso.

Tabla 11.6. Coeficientes de dispersión axial, números de Re y Pe a diferentes condiciones de operación para la adsorción de CFN-DCF sobre carbón activado.

<i>Experimento</i>	<i>Re</i>	<i>D_A (m².s⁻¹)^a x 10⁻⁶</i>	<i>Pe</i>
<i>Masa de adsorbente(g)</i>			
0,6			24,3
0,8	10,4	7,75	32,4
1,0			40,5
<i>Concentración inicial (mg.L⁻¹)</i>			
3,0			
5,0	10,4	7,75	32,4
7,0			
<i>Caudal volumétrico (mL.min⁻¹)</i>			
1,0	3,5	2,75	30,5
2,0	6,9	5,31	31,6
3,0	10,4	7,75	32,4

^aCoeficiente de dispersión axial, D_A , determinada por la ecuación de Chung and Wen.

Se debe hacer notar que en muchos estudios se han encontrado evidencias de la dificultad que entraña la predicción de los coeficientes de difusión en película a través de correlaciones empíricas como la de Gnielinski, debido a la complejidad topográfica que presentan las partículas de los carbones activados microporosos.

3. Adsorción competitiva en aguas reales.

3.1. Adsorción de cafeína en agua de red.

En este apartado se muestran los resultados relativos a la eliminación de cafeína en agua real, concretamente en agua de red, mediante columnas de adsorción de carbón activado granular F-400.

El agua proviene directamente de la red municipal, siendo fortificada posteriormente con cafeína con objeto de estudiar el efecto competitivo ejercido entre este compuesto y la materia orgánica natural presente en el agua. Se realizó una caracterización físico-química previa del agua bruta (Tabla 11.7), estableciéndose que el contenido en Carbono Orgánico Total (COT) del agua alimentada en todos los experimentos es del orden de 10,0 mg.L⁻¹.

Tabla 11.7. Propiedades físico-químicas del agua de red.

pH	COT (mg.L⁻¹)	N₂ total (mg.L⁻¹)	Aromaticidad (A_{254nm})	Conductividad (μS.cm⁻¹)	SDT (mg.L⁻¹)
7,6	10,2	1,1	0,06	108,1	40,0

Asimismo, las condiciones de operación en que se realizaron los experimentos se recogen en la Tabla 11.8. De este modo, se ha investigado la influencia que las variables de operación tienen sobre el tiempo de rotura y sobre la forma de las curvas de rotura.

Tabla 11.8. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción de cafeína en agua de red en lecho fijo.

	Masa de adsorbente (g)	Concentración inicial de cafeína (mg L ⁻¹)	Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)
<i>Variación concentración inicial cafeína</i>	0,8	5,0	2,0
	0,8	10,0	2,0
	0,8	15,0	2,0
<i>Variación caudal volumétrico</i>	0,8	15,0	1,0
	0,8	15,0	2,0
	0,8	15,0	3,0
<i>Variación masa de adsorbente (*)</i>	0,6	15,0	3,0
	0,8	15,0	3,0
	1,0	15,0	3,0

(*) Las masas de adsorbente referidas corresponden a las siguientes longitudes de lecho: 6,0, 8,0 y 10,0 cm.

Se puede comprobar que las condiciones de operación ensayadas son equivalentes a las que se utilizaron en los estudios de adsorción de cafeína en agua ultrapura, de modo que se pueda observar la influencia que la presencia en la fase acuosa de otro adsorbato -englobado como materia orgánica natural- tiene sobre el tiempo de rotura, la forma de las curvas y los parámetros de adsorción característicos.

En las Figuras 11.5 a-c) se muestran las curvas de rotura experimentales de cafeína en agua de red, así como los correspondientes perfiles de concentración, expresados en concentración de Carbono Orgánico Total, de la materia orgánica natural presente originalmente en el agua.

Está establecido, de forma general, que si las afinidades de los dos compuestos por el adsorbente son idénticas, entonces ambos salen del lecho al mismo tiempo, y las cantidades relativas en su posterior desplazamiento de los centros activos son proporcionales a las correspondientes cantidades alimentadas. Sin embargo, si los dos componentes presentan afinidades diferentes, entonces el compuesto más débilmente adsorbido saldrá en primer lugar del lecho, siendo posteriormente desplazado por la sustancia más fuertemente adsorbida, generándose un período de tiempo en el que la concentración del primero excede de su valor de entrada al lecho. Si el desplazamiento es total, la sobresaturación generada alcanza el doble de la concentración normalizada de entrada; mientras que, si el desplazamiento es incompleto, o el componente desplazado está en mucha menor concentración, la sobresaturación es inferior a 2 [40].

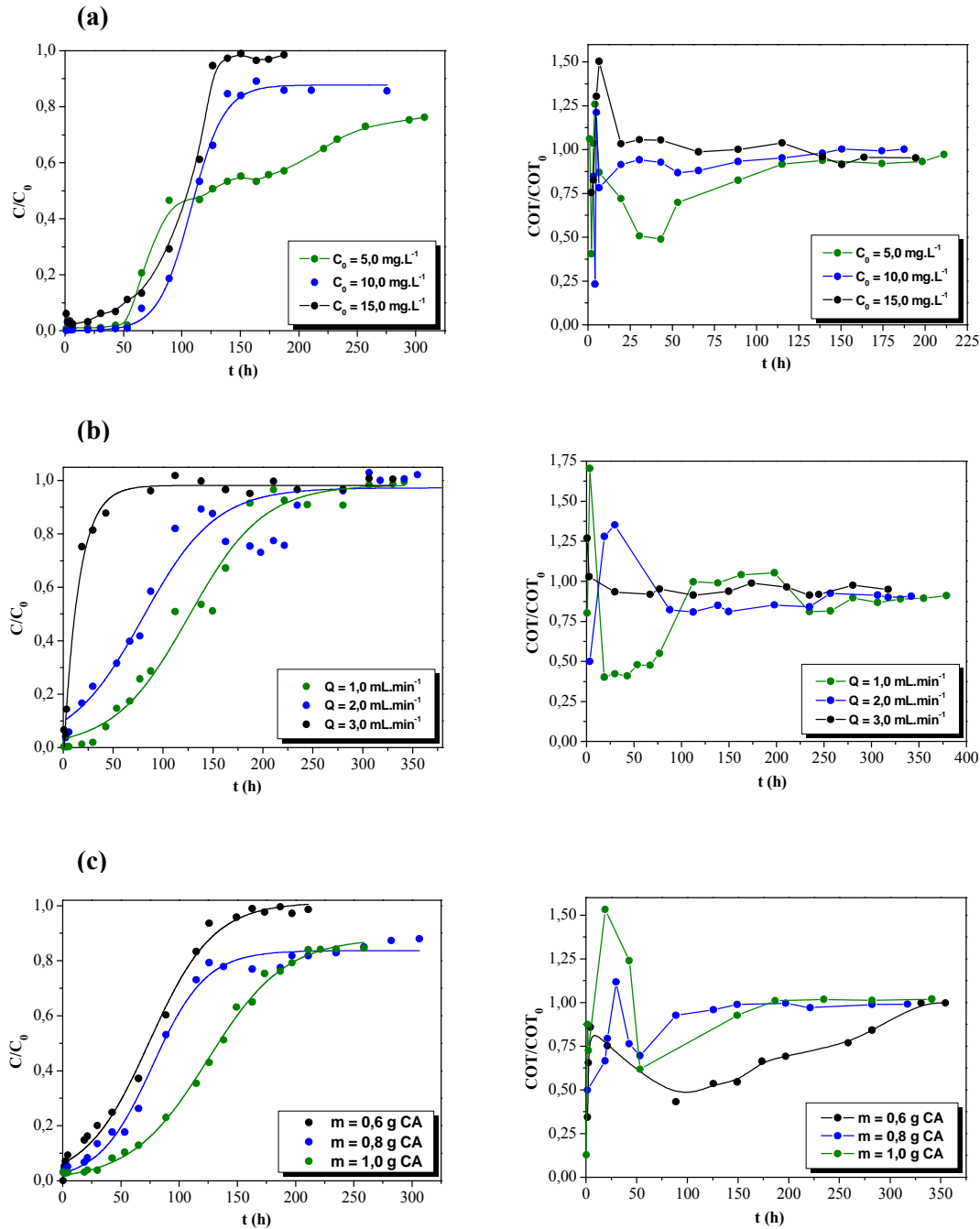


Fig. 11.5. Curvas de rotura de la adsorción de cafeína y materia orgánica natural en agua de red sobre carbón activado granular F-400 a (a) diferentes concentraciones iniciales de cafeína ($m = 0,8 \text{ g}$, $Q = 2,0 \text{ mL.min}^{-1}$), (b) diferentes caudales volumétricos ($m = 0,8 \text{ g}$, $C_0 = 15,0 \text{ mg.L}^{-1}$), (c) diferentes masas de adsorbente ($C_0 = 15,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q = 3,0 \text{ mL.min}^{-1}$).

En este caso, puede apreciarse el desplazamiento que las moléculas de cafeína ejercen sobre la materia orgánica presente en el agua, ocupando prioritariamente los centros activos disponibles en el adsorbente. Esto se manifiesta en una sobresaturación en la concentración de Carbono Orgánico Total, que en ningún caso alcanza el valor de 2, lo que indica que el desplazamiento no es completo.

A pesar del relativamente bajo carácter hidrófobo de la cafeína, parece que presenta mayor afinidad por la superficie carbonosa que la materia orgánica presente en el agua. Asimismo, en este efecto competitivo también participan las sales -fundamentalmente, hierro- y sólidos disueltos, de carácter inorgánico, que comparten con la cafeína los sitios de adsorción disponibles.

De este modo, y tomando en consideración que el efecto de difusión en el poro es el mecanismo predominante en el proceso, parece que el contenido orgánico presenta un tamaño molecular inferior a la cafeína, siendo adsorbido preferentemente mediante difusión en los microporos del carbón. Posteriormente, estos compuestos son desorbidos/desplazados parcialmente por las moléculas de cafeína, incrementándose la concentración de COT por encima de la alimentada. Esto es debido a la sustitución de algunos de los sitios ocupados, especialmente los microporos, por las moléculas de cafeína, siendo esa sustitución debida a la diferencia en la fortaleza en la adsorción, o lo que más arriba hemos llamado afinidad por la superficie carbonosa [41].

En la Tabla 11.9 se muestran los parámetros de adsorción para las condiciones de operación ensayadas: capacidades de adsorción de cafeína a tiempos de rotura y saturación, longitud de la zona de transferencia de materia, fracción de lecho utilizado y porcentaje de cafeína eliminada en el lecho a tiempo de saturación.

Tabla 11.9. Parámetros de adsorción de cafeína en agua de red sobre carbón activado F-400.

<i>Parámetro</i>	Conc. inicial cafeína (mg.L ⁻¹)			Caudal volumétrico (mL min ⁻¹)		Masa de adsorbente (g)			
	5,0	10,0	15,0	1,0	2,0	3,0	0,6	0,8	1,0
<i>q_s (mg g⁻¹)</i>	67,9	133,2	214,7	144,8	218,2	81,1	322,0	265,7	271,1
<i>q_r (mg g⁻¹)</i>	30,9	76,7	56,3	40,2	7,8	8,5	6,1	12,2	72,6
<i>ZTM (cm)</i>	4,36	3,40	5,90	5,78	7,72	7,16	5,89	7,63	7,32
<i>FLU</i>	0,46	0,58	0,26	0,28	0,04	0,11	0,02	0,05	0,27
<i>Y (%)</i>	29,42	32,24	50,89	37,66	27,32	7,28	33,93	25,70	38,81

Se puede concluir, por tanto, que la competición por los sitios de adsorción entre la cafeína y la materia natural presente en la matriz acuosa desfavorece el proceso de adsorción. Si se comparan los parámetros de la Tabla 11.9 con los determinados para los experimentos de adsorción de cafeína en agua ultrapura, se aprecia una drástica reducción de la capacidad de adsorción a tiempo de rotura, influyendo negativamente en los valores de longitud de la zona de transferencia de materia y de fracción de lecho utilizado. Además, se observa una distorsión en la forma de las curvas de rotura, obteniéndose parámetros de adsorción que se desvían de los criterios teóricos esperados.

3.2. *Adsorción de cafeína en agua residual de una industria farmacéutica.*

En este último apartado se ha investigado la adsorción de cafeína presente en un agua residual proveniente de la estación depuradora de una empresa farmacéutica. Las aguas empleadas en este estudio proceden del proceso de la síntesis de tolfamato, que en esta planta origina el 80% del caudal de vertido. La caracterización físico-química del agua se resume en la Tabla 11.10.

Tabla 11.10. Propiedades físico-químicas del agua de EDAR de industria farmacéutica.

pH	COT (mg.L ⁻¹)	Conductividad (μS.cm ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	S.S. (mg.L ⁻¹)
9,05	1.000	17.250	26,5	114,1
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	SO ₄ ⁻² (mg.L ⁻¹)	PO ₄ ⁻³ (mg.L ⁻¹)
4.434	113,5	57,0	102,5	591,0

3.2.1. *Adsorción de la materia orgánica natural.*

Inicialmente, se ha estudiado la adsorción del agua residual -sin fortificar con cafeína- sobre el carbón activado comercial F-400, con objeto de determinar el porcentaje de eliminación de Carbono Orgánico Total que se obtiene en el lecho empleando una masa de adsorbente de 0,8 g y un caudal de 2,0 mL.min⁻¹. El agua residual fue diluida en una proporción de 1:100 para ser alimentada al lecho de adsorción.

Se observa que la curva obtenida (Fig. 11.6) presenta una tendencia asintótica, estabilizándose en un valor de $COT/COT_0 = 0,54$, es decir, se obtiene la eliminación de aprox. el 54% de la materia orgánica alimentada.

Este comportamiento es atribuible al efecto competitivo que tanto la materia orgánica como las sales (cloruros, nitritos, nitratos, sulfatos y fosfatos, éstos en cantidades significativamente importantes) están ejerciendo sobre los centros activos del carbón.

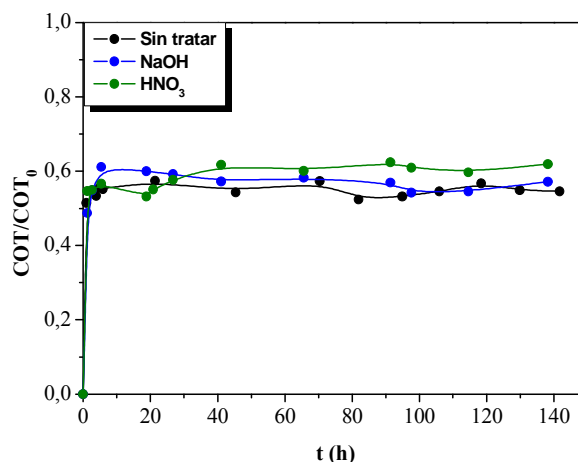


Fig. 11.6. Efecto de las modificaciones superficiales del carbón F-400 sobre los perfiles de concentración de Carbono Orgánico Total.

a. Funcionalización del carbón activado F-400. Estudio del efecto de los grupos funcionales en la adsorción.

Con objeto de estudiar la influencia de los grupos funcionales sobre la eliminación de la materia orgánica, se llevó a cabo la funcionalización del carbón F-400. Por un lado, el carbón activado fue basificado empleando una disolución saturada de $\text{NaOH}_{(s)}$. El material fue tratado durante 70 horas a temperatura ambiente y en agitación constante y controlada. Por otro lado, se llevó a cabo la oxidación del sólido, mediante una disolución de $\text{HNO}_{3(ac)}$ 6 M, a 80 °C durante 1 hora. Se empleó una relación de 1,0 g de carbón / 10 mL de disolución ácida.

Las curvas resultantes, obtenidas bajo las mismas condiciones operativas que las usadas con el carbón sin tratar, se muestran en la Figura 11.6, concluyéndose que la funcionalización del material adsorbente no tuvo efectos significativos en la retención del contenido orgánico del agua tratada.

b. Estudio del efecto de las propiedades texturales en la adsorción.

En este caso, se investigaron varios sólidos con propiedades texturales diferentes a las ofrecidas por el carbón F-400, con la intención de determinar si el incremento en el carácter mesoporoso del material tiene un efecto positivo sobre la eliminación de la materia orgánica. Así, se emplearon el carbón activado mediante vía química (CUDU) y la sepiolita comercial SG-36, que ya fueron utilizados en la adsorción de cafeína en agua ultrapura. Las propiedades texturales de estos tres materiales, comparadas con las ofrecidas por el carbón F-400, se recogen en la Tabla 11.11.

Tabla 11.11. Propiedades texturales de los adsorbentes.

<i>Adsorbente</i>	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{poro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$d_{\text{poro, distribución}}$ (nm)
<i>Carbón activado F-400</i>	1102	0,58	0,46	0,12	1,1-1,9
<i>Carbón activado CUDU</i>	1216	0,81	0,56	0,25	2,7
<i>Sepiolita</i>	221	0,27	0,10	0,17	3,6-18,0

Las condiciones de operación son las mismas que las empleadas en el apartado anterior. En la Figura 11.7 se muestran los perfiles de concentración de Carbono Orgánico Total para los tres materiales estudiados.

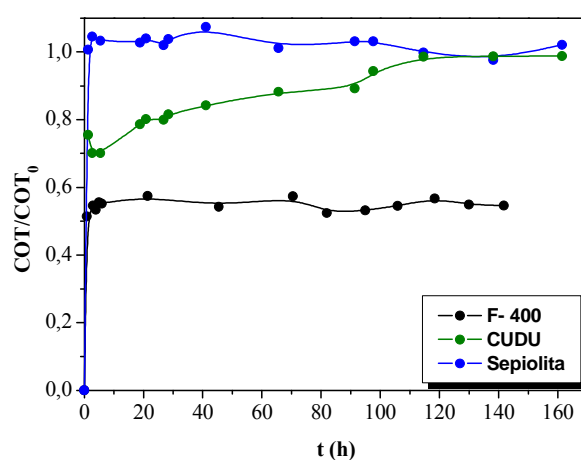


Fig. 11.7. Efecto de las propiedades texturales sobre los perfiles de concentración de Carbono Orgánico Total.

Parece que el tamaño de poro del adsorbente está condicionando el proceso de eliminación de la materia orgánica, puesto que éste se ve tanto más favorecido conforme aumenta el diámetro de poro del adsorbente. Así, la sepiolita, que presenta el mayor tamaño de poro, ofrece un nivel de saturación de $\text{COT}/\text{COT}_0 = 1$, que se alcanza de forma prácticamente instantánea. El descenso en el nivel de saturación está directamente relacionado con la disminución del tamaño de poro, si bien el carbón activado CUDU presenta una tendencia ascendente, alcanzando valores de concentración normalizada equivalentes a la unidad a un tiempo de operación de alrededor de 140 horas.

La relación entre la eliminación de MON y el diámetro de poro se muestra en la Figura 11.8.

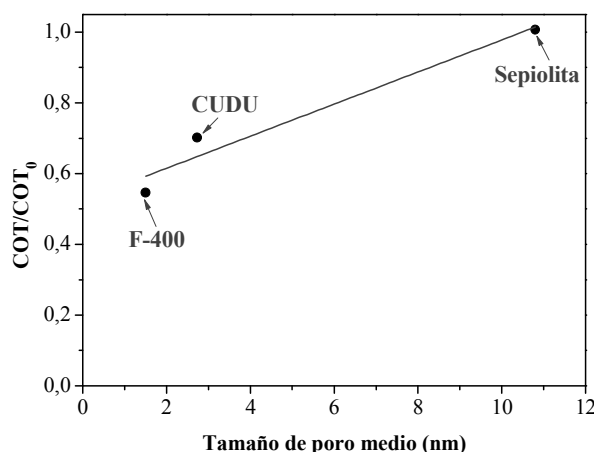


Fig. 11.8. Relación entre eliminación de COT y tamaño medio de poro del adsorbente.

3.2.2. Adsorción de cafeína sobre carbón activado F-400 y sepiolita.

A continuación, se ha estudiado la adsorción del agua residual de origen farmacéutico, fortificada con una concentración de cafeína de $C_0 = 10,0 \text{ mg.L}^{-1}$, sobre carbón activado F-400 y sepiolita comercial. Se han seleccionado estos dos materiales por ser los que presentan comportamientos más diferenciados respecto a la eliminación de materia orgánica. Las condiciones de operación empleadas fueron las mismas que en los experimentos con el agua sin fortificar: $COT_0 = 10,0 \text{ mg.L}^{-1}$, caudal volumétrico de $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$ y masa de adsorbente equivalente a una longitud de lecho de $8,0 \text{ cm}$ ($0,8 \text{ g}$ de carbón activado y $1,3 \text{ g}$ de sepiolita).

En las Figuras 11.9 a-b) se muestran las curvas de rotura de cafeína y perfiles de concentración de Carbono Orgánico Total sobre carbón activado F-400 y sepiolita, respectivamente.

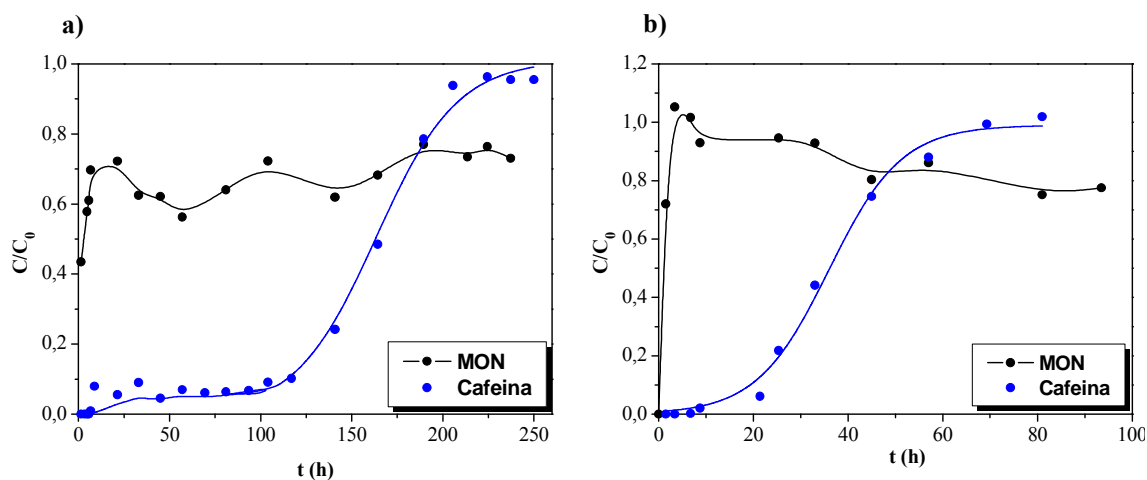


Fig. 11.9. Curvas de rotura de cafeína y materia orgánica natural para la adsorción en agua de origen farmacéutico sobre (a) carbón activado granular F-400 y (b) sepiolita.

En el caso de la curva de rotura de cafeína obtenida para el carbón activado F-400, se observa que ésta sufre un adelantamiento en el tiempo de rotura, si se compara con la obtenida en matriz pura, debido al efecto competitivo que ejerce la materia orgánica natural. Asimismo, dicha curva presenta menor pendiente, atribuible al mismo efecto de competición, que disminuye el gradiente de concentración entre la cafeína en disolución y la adsorbida.

En cuanto a la curva de concentración de Carbono Orgánico Total, en el caso del carbón F-400 no se observa el desplazamiento de la materia orgánica, cosa que sí sucede en el perfil de COT determinado en el ensayo sobre sepiolita. Esto es atribuible a la diferencia de afinidad de la materia orgánica natural por ambas superficies adsorbentes [40].

4. Conclusiones.

En este capítulo se recogen los resultados más relevantes obtenidos en la adsorción de una mezcla de cafeína-diclofenaco, así como de la eliminación de cafeína sobre diferentes matrices acuosas. De los resultados presentados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las capacidades de adsorción de la **mezcla cafeína-diclofenaco** sobre carbón F-400 en agua ultrapura se ven disminuidas respecto a las alcanzadas en la adsorción de los compuestos individuales, debido al efecto competitivo por los centros activos.
- Los datos de equilibrio de la adsorción de cafeína-diclofenaco fueron adecuadamente reproducidos por los modelos SRS y de Freundlich extendido, proporcionando este último mejores coeficientes de correlación.
- Las curvas de rotura del sistema cafeína-diclofenaco evidencian un desplazamiento de la cafeína de los sitios de adsorción por parte del diclofenaco, atribuible a la tendencia de este último por adsorberse más fuertemente sobre la superficie carbonosa.
- La reproducción teórica de las curvas de rotura de cafeína-diclofenaco se realizó mediante el modelo PSDM encontrando un ajuste satisfactorio a los datos experimentales.
- Los coeficientes de transferencia de materia predichos por el modelo PSDM indican que el mecanismo controlante del proceso es la difusión en el interior del poro.

- En la adsorción de **cafeína** en **agua de red** sobre carbón activado F-400 se observa el desplazamiento de la materia orgánica natural de los centros activos por parte de las moléculas de cafeína, evidenciando la mayor afinidad de este compuesto por la superficie del carbón.
- La competición establecida por los sitios de adsorción reduce drásticamente las capacidades de adsorción de cafeína a tiempo de rotura, influyendo negativamente en la longitud de la zona de transferencia de materia y en la fracción de lecho utilizado.
- Se ha estudiado el efecto de los grupos superficiales y de las propiedades texturales del adsorbente sobre eliminación de materia orgánica natural de un **agua residual farmacéutica**. Únicamente el segundo aspecto tiene influencia sobre la retención de los contaminantes, viéndose ésta favorecida conforme aumenta el tamaño de poro del material.
- Las curvas de rotura de la adsorción de **cafeína** en el **agua residual de origen farmacéutico** sobre carbón F-400 y sepiolita muestra, en el primer caso, un adelantamiento en el tiempo de rotura, además de una menor pendiente de la curva. En el caso de la adsorción sobre sepiolita, se produjo un desplazamiento de los centros activos de la materia orgánica natural.

5. Bibliografía.

[1] A.D. da Luz, S.M.A. Guelli Ulson de Souza, C. da Luz, J.M. Muneron de Mello, A.A. Ulson de Souza, "Analysis of competition between multicomponent BTX compounds for the active site of adsorption in a fixed-bed column", Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 16911-16921.

[2] V. Hernández-Montoya, M.A. Pérez-Cruz, D.I. Mendoza-Castillo, M.R. Moreno-Virgen, A. Bonilla-Petriciolet, "Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures", J. Environ. Manag. 116 (2013) 213-221.

[3] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, M. Kostoglou, "On the simultaneous adsorption of a reactive dye and hexavalent chromium from aqueous solutions onto grafted chitosan", J. Colloid Interf. Sci. 407 (2013) 432-441.

[4] A. Mirzaei, A. Ebadi, P. Khajavi, "Kinetic and equilibrium modeling of single and binary adsorption of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) and *tert*-butyl alcohol (TBA) onto nano-perfluorooctyl alumina", Chem. Eng. J. 231 (2013) 550-560.

- [5] C.-M. Dai, J. Zhang, Y.-L. Zhang, X.-F. Zhou, Y.-P. Duan, S.-G. Liu, "Removal of carbamazepine and clofibric acid from water using double templates-molecularly imprinted polymers", *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 5492-5501.
- [6] C. Andriantsiferana, C. Julcour-Lebigue, C. Creanga-Manole, "Competitive adsorption of p-Hydroxybenzoic acid and phenol on activated carbon: Experimental study and modeling", *J. Environ. Eng. -ASCE* 139 (2013) 402-409.
- [7] C. Hepplewhite, G. Newcombe, D.R.U. Knappe, "NOM and MIB, who wins in the competition for activated carbon adsorption sites?", *Water Sci. Technol.* 49 (2004) 257-265.
- [8] L. Joseph, J. Heo, Y.-G. Park, J.R.V. Flora, Y. Yoon, "Adsorption of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water", *Desalination* 281 (2011) 68-74.
- [9] K. Zoschke, C. Engel, H. Börnick, E. Worch, "Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto powdered activated carbon at non-equilibrium conditions: Influence of NOM and process modelling", *Water Res.* 45 (2011) 4544-4550.
- [10] F. Al Mardini, B. Legube, "Effect of the adsorbate (Bromacil) equilibrium concentration in water on its adsorption on powdered activated carbon. Part 3: Competition with natural organic matter", *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 10-17.
- [11] A. Swiatkowski, A. Derylo-Marczewska, J. Goworek, S. Biniak, "Study of adsorption equilibria in the systems ternary liquid mixtures-modified activated carbons", *J. Colloid Interf. Sci.* 218 (1999) 480-487.
- [12] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji, "Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption", *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 237-242.
- [13] Z. Yu, S. Peldszus, P.M. Huck, "Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound –Naproxen, carbamazepine and nonylphenol- on activated carbon", *Water Res.* 42 (2008) 2873-2882.
- [14] J. Yu, L. Lv, P. Lan, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, "Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon", *J. Hazard. Mater.* 225-226 (2012) 99-106.

[15] Y. Matsui, T. Yoshida, S. Nakao, D.R.U. Knappe, T. Matsushita, "Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons", *Water Res.* 46 (2012) 4741-4749.

[16] M.A. Khan, S.-W. Kim, R.A.K. Rao, R.A.I. Abou-Shanab, A. Bhatnagar, H. Song, B.-H. Jeon, "Adsorption studies of Dichloromethane on some commercially available GACs: Effect of kinetics, thermodynamics and competitive ions", *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 963-972.

[17] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, "Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids", *J. Chem. Soc.* (1960) 3973-3993.

[18] C. Sheindorf, M. Rebhun, M.A. Sheintuch, "Freundlich type multicomponent isotherm", *J. Colloid Interf. Sci.* 79 (1981) 136-142.

[19] G. McKay, B. Al-Duri, "Extended empirical Freundlich isotherm for binary systems: a modified procedure to obtain the correlative constants", *Chem. Eng. Process.* 29 (1991) 133-138.

[20] K. Vijayaraghavan, R. Balasubramanian, "Single and binary biosorption of cerium and europium onto crab shell particles", *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 337-343.

[21] V.P. Vinod, T.S. Anirudhan, "Adsorption behavior of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay", *Water Air Soil Pollut.* 150 (2003) 193-217.

[22] O.S. Chan, W.H. Cheung, G. McKay, "Single and multicomponent acid dye adsorption equilibrium studies on tyre demineralised activated carbon", *Chem. Eng. J.* 191 (2012) 162-170.

[23] Y. Sag, U. Acikel, Z. Aksu, T. Kutsal, "A comparative study for the simultaneous biosorption of Cr(VI) and Fe(III) on *C-vulgaris* and *R-arrhizus*: application of the competitive adsorption models", *Process Biochem.* 33 (1998) 273-281.

[24] Y. Matsui, D.R.U. Knappe, R. Takagi, "Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 1. Effect of natural organic matter preloading on removal rates and model simplification", *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3426-3431.

- [25] J.S. Jain, V.L. Snoeyink, "Adsorption from bisolute systems on active carbon", *J. Water Pollut. Control Fed.* 45 (1973) 2463-2479.
- [26] T.V.N. Padmesh, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan, "Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*", *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 121-129.
- [27] M. Karimi, A. Shojaei, A. Nematollahzadeh, M.J. Abdekhodaie, "Column study of Cr(VI) adsorption onto modified silica-polyacrylamide microspheres composite", *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 280-288.
- [28] J.L. Sotelo, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. García, "Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column", *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 967-974.
- [29] R. Valladares Linares, V. Yangali-Quintanilla, Z. Li, G. Amy, "Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane", *Water Res.* 45 (2011) 6737-6744.
- [30] N. Suriyanon, P. Punyapalakul, C. Ngamcharussrivichai, "Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials", *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 208-218.
- [31] C. Pelekani, V.L. Snoeyink, "Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size", *Water Res.* 33 (1999) 1209-1219.
- [32] J. Li, C.J. Werth, "Evaluating competitive sorption mechanisms of volatile organic compounds in soils and sediments using polymers and zeolites", *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 568-574.
- [33] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Scott, "Activated carbon for water treatment", 2nd edition, Univ. of Karlsruhe, Germany, 1988, Capítulo 13, pp. 13.6-13.8.
- [34] N. Vahdat, P.M. Swarengen, J.S. Johnson, "Adsorption prediction of binary-mixtures on adsorbents used in respirator cartridges and air-sampling monitors", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 55 (1994) 909-917.
- [35] A.H. Sulaymon, K.W. Ahmed, "Competitive adsorption of furfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column", *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 392-397.

[36] H. Cui, Y. Su, Q. Li, S. Gao, J.K. Shang, "Exceptional arsenic (III, V) removal performance of highly porous, nanostructured ZrO₂ spheres for fixed bed reactors and the full-scale system modeling", *Water Res.* 47 (2013) 6258-6268.

[37] M. Dobrzezewski, "Determination and prediction of surface diffusivities of volatile organic compounds found in drinking water", Master's Thesis, Michigan Technological University, Houghton, MI, 1985.

[38] D.W. Hand, J.C. Crittenden, H. Arora, "Designing fixed-bed adsorbers to remove mixtures of organics", *J. Am. Water Works Ass.* 81 (1989) 67-77.

[39] A.H. Sulaymon, B.A. Abid, J.A. Al-Najar, "Removal of lead, copper, chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers", *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 647-653.

[40] E. Kullavanijaya, N.W. Cant, D.L. Trimm, "The treatment of binary VOC mixtures by adsorption and oxidation using activated carbon and a palladium catalyst", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 473-480.

[41] K.-J. Kim, H.-G. Ahn, "The adsorption and desorption characteristics of a binary component system of toluene and methylethylketone on activated carbon modified with phosphoric acid", *Carbon* 48 (2010) 2198-2202.